

Über Cyclooctatetraen- und Butadien-Metallsysteme

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

WOLFGANG GAUSING

aus Duisburg

1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546403_0003

Über Cyclooctatetraen- und Butadien-Metallsysteme

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

WOLFGANG GAUSING

aus Duisburg

1979



Referent: Prof. Dr. G. Wilke
Korreferent: Prof. Dr. W.R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 1979

Die vorliegende Arbeit entstand am Max-Planck-Institut
für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr unter Anleitung
von Herrn Professor Dr. Günther Wilke.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. Günther Wilke,
meinem verehrten akademischen Lehrer, danke ich herzlich für
die Einführung in das Arbeitsgebiet, vielfältige Anregungen
und die mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR- und MS-Spektren sowie für die Durchführung der GC-Analysen danke ich den Herren Prof. Dr. E.G. Hoffmann, Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel, Dr. D. Henneberg, Dr. G. Schomburg und ihren Mitarbeitern.

Herrn Dr. C. Krüger und seinen Mitarbeitern sei für die Durchführung der RF-, Atomabsorptions- sowie für die Röntgenstrukturanalysen gedankt.

Fräulein A. Filip und Fräulein S. Krieger haben mich bei der Durchführung der Experimente tatkräftig unterstützt. Die Zeichnungen fertigte größtenteils Fräulein Filip an.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

<u>Theoretischer Teil</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Die Synthese des Cyclooctatetraens aus Cyclooctadien-1,5	8
2.1. Die Umsetzung des Cyclooctadien-1,5 mit n-Butyllithium-Tetramäthylethylendiamin	8
2.2. Zum Reaktionsablauf der Metallierung von COD-1,5	10
2.3. Versuche zur katalytischen Darstellung des Cyclooctatetraens aus COD-1,5	14
2.4. COD-1,5 und Metallierungsreagentien abgestufter Basizität	17
2.5. Zur Oxidation des Cyclooctatetraen-Dianions	23
2.6. Cyclooctatetraen, ein Organic-Synthesis-Präparat	26
3. Die Metallierung der isomeren Cyclododecatriene-1,5,9	27
4. Cyclooctatetraen und Lithiumorganyle: Zur Darstellung substituierter Cyclooctatetraene	31
5. Ni(O)-Komplexe des Phenylcyclooctatetraens	35
6. Zur Synthese von Cyclooctatetraen-Übergangsmetallkomplexen aus COD-1,5. Darstellung und Charakterisierung von Bis(cyclooctatetraen)titan-Natriumkomplexen	40
7. Zweikernige Cyclooctatetraen-Molybdänkomplexe	45
7.1. Synthesen von Tris(cyclooctatetraen)dimolybdän und Tris(cyclooctatetraen)diwolfram	45
7.2. Röntgenstruktur des Tris(cyclooctatetraen)dimolybdän	48

7.3.	Spektroskopische Charakterisierung von COT_3Mo_2 und COT_3W_2	50
7.4.	Zur Reaktivität der zweikernigen Cyclooctatetraen- komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram	54
7.5.	Versuche zur Darstellung von Cyclooctatetraen- dimolybdän-Acetatkomplexen: Synthese und Charakte- risierung des Cyclooctatrienyldimolybdäntriacetats	56
7.6.	$\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ und Magnesiumorganyle	61
7.6.1.	Umsetzung mit Allylmagnesiumchlorid	61
7.6.2.	Umsetzung mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}$: Darstellung und Charak- terisierung von $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Mo}_2\text{COT}$ und $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mo}_2\text{COT}_2$	63
8.	Zweikernige Cyclopentadienyl-Molybdänkomplexe	67
8.1.	Synthese und Charakterisierung der dimeren "Molybdänocen-Isomeren" $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\mu\text{-(}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)Mo}_2\text{H}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\mu\text{-(}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{)Mo}_2\text{H}_2$	70
8.1.1.	Kernresonanzspektroskopische Analyse von $\text{Cp}_3(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mo}_2\text{H}$	71
8.1.2.	Kernresonanzspektroskopische Analyse von $\text{Cp}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{Mo}_2\text{H}_2$	75
8.2.	Zum Bildungsmechanismus der "dimeren Molybdänocene"	78
8.3.	Versuche zur Darstellung eines $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{C}_8\text{H}_8$	81
9.	Einkernige Olefinkomplexe des Molybdäns	82
9.1.	Darstellung und Charakterisierung von Tris(buta- dien)molybdän und Tris(butadien)wolfram	82
9.2.	Darstellung und Charakterisierung von Tris(cyclo- octatetraen)molybdän	87

	<u>Seite</u>
9.3. Zur katalytischen Aktivität des Tris(butadien)-molybdän gegenüber Butadien und Ethylen	92
9.4. Die Reaktion des Tris(butadien)molybdän mit Kohlenmonoxid: eine stöchiometrische Synthese des Cyclododecatriens	93
9.5. Darstellung und Charakterisierung von Dilithium-tris(butadien)molybdän	99
10. Zusammenfassung	108

Experimenteller Teil

1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe	115
2. Analysenverfahren	118
3. Die Synthese des Cyclooctatetraens aus COD-1,5	122
3.1. Metallierungen von C ₈ -Ringolefinen mit n-BuLi·TMED	122
3.1.1. COD-1,5	122
3.1.2. Darstellung von COTLi ₂ ·2 TMED	123
3.1.3. COTR-1,3,5	124
3.1.4. COTR-1,3,6	124
3.1.5. COD-1,3	125
3.2. Versuche zur katalytischen COT-Synthese	125
3.2.1. COD-1,5 und Ethylen	125
3.2.2. COD-1,5 und Butadien	126
3.2.3. COD-1,5 und Styrol	126
3.3. COD-1,5 und Alkaliorganyle abgestufter Basizität	127

	<u>Seite</u>
3.3.1. $\emptyset_2\text{CHLi}$	127
3.3.2. $\emptyset\text{CH}_2\text{Li}$	127
3.3.3. $\emptyset\text{Li}$	128
3.3.4. $\emptyset_2\text{CHNa}$	129
3.3.5. $\emptyset\text{CH}_2\text{Na}$	129
3.3.6. $\emptyset\text{Na}$	130
3.3.7. Darstellung von $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$	131
3.3.8. Thermische Spaltung von $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$	132
3.4. Die Oxidation des COT-Dianions mit Sauerstoff	132
3.5. Die stöchiometrische Synthese des Cyclooctatetraens	134
4. Die Reaktion der isomeren Cyclododecatriene mit n-BuLi·TMED	137
4.1. Umsetzung mit 4 Äquivalenten n-BuLi·TMED	137
4.1.1. ttt-CDT	137
4.1.2. ttc-CDT	138
4.1.3. tcc-CDT	138
4.1.4. ccc-CDT	139
4.2. Metallierung von tcc-CDT mit einem Äquivalent BuLi·TMED	139
5. Die Umsetzung von COT mit Lithiumorganylen	140
5.1. Synthese von n-Butylcyclooctatetraen	140
5.2. Synthese von $\emptyset\text{COT}$	141
5.3. Synthese von $\emptyset\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$	142
5.4. Die Reaktion von COT mit 2 Äquivalenten $\emptyset\text{Li} \cdot \text{TMED}$	143

6.	Ni(O)-Komplexe des Phenylcyclooctatetraens	145
6.1.	Synthesen von $(\emptyset\text{COT})_2\text{Ni}$	145
6.1.1.	aus CDTNi	145
6.1.2.	aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$	145
6.2.	Synthese von $(\emptyset\text{COTNi})_2$	146
7.	Darstellung von Cyclooctatetraen-Titankomplexen aus COD-1,5	147
7.1.	Synthese von $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMED}$	147
7.2.	$(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot 2 \text{ TMED}$ und $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot \text{TMED}$	147
8.	Zweikernige Cyclooctatetraen-Molybdänkomplexe	149
8.1.	Synthesen von COT_3Mo_2	149
8.1.1.	aus MoCl_5 und $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$	149
8.1.2.	aus $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$	150
8.1.3.	aus $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}_2$	151
8.1.4.	aus $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}$	152
8.2.	Versuche zur Darstellung von Cyclooctatetraen- dimolybdänacetatkomplexen	153
8.2.1.	aus $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$	153
8.2.2.	aus COT_3Mo_2 und 2 Äquivalenten Eisessig	153
8.2.3.	COT_3Mo_2 und überschüssige Essigsäure	154
8.2.4.	Synthese von $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$	155
8.3.	Umsetzungen mit $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$	156
8.3.1.	Reaktion mit Pyridin	156
8.3.2.	Synthese von $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}_2$	157
8.3.3.	Umsetzung mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}$	158

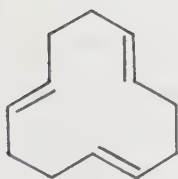
9.	Darstellung dimerer Cyclopentadienyl-Molybdänkomplexe	159
9.1.	aus $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$	159
9.1.1.	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\mu\text{-(}\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)Mo}_2\text{H}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\mu\text{-(}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{)Mo}_2\text{H}_2$	160
9.1.2.	Reaktion in $\text{D}_8\text{-THF}$ bei -30°C	161
9.1.3.	Reaktion und Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen	162
9.2.	aus $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$	162
10.	Einkernige Molybdän- und Wolfram-Olefinkomplexe	163
10.1.	Synthesen von $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$	163
10.2.	Synthese von $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{W}$	165
10.3.	Darstellung von $(\text{COT})_3\text{Mo}$	167
10.4.	Darstellung von $(\text{COT})_2\text{Mo}\cdot 1/2\text{ THF}$	168
10.5.	Katalyseversuche mit $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$	169
10.5.1.	Polymerisation von Butadien	169
10.5.2.	Polymerisation von Ethylen	169
10.6.	Die Umsetzung von $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$ mit Kohlenmonoxid	171
10.6.1.	Die stöchiometrische Synthese von CDT	171
10.6.2.	Darstellung von $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Mo}(\text{CO})_2$	171
10.7.	Synthese von $(\text{TMED})_2\text{Li}_2\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$	173
11.	IR-Spektren	175
	Literaturverzeichnis	176

Liste der Abkürzungen

Ar	aromatischer Kohlenwasserstoff
ber.	berechnet
Bu	Butyl-
ttt- ttc- tcc- ccc- } CDT	trans,trans,trans- trans,trans,cis- trans,cis,cis- cis,cis,cis- } Cyclododecatrien-1,5,9
COD	cis,cis-Cyclooctadien
COT	Cyclooctatetraen
COTR	Cyclooctatrien
Cp	Cyclopentadienyl-
d	Doublett
DG	Diglyme, Diethylenglykol-dimethylether
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Einwaage
ESR	Elektronenspinresonanz
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HV	Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} Torr)
IR	Infrarotspektroskopie
KW	Kohlenwasserstoff
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett
MG	Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
MSA	Maleinsäureanhydrid
NMR	Kernresonanz
OAc	-acetat
ÖPV	Ölpumpenvakuum ($\sim 0,1$ Torr)
R	Organyl
RT	Raumtemperatur
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
Ø	Phenyl

1. Einleitung

Bei Untersuchungen über das Verhalten des Butadiens gegenüber den von K. Ziegler und Mitarbeitern¹⁾ gefundenen metallorganischen Mischkatalysatoren entdeckte G. Wilke²⁾ die katalytische Synthese der isomeren Cyclododecatriene-1,5,9 (1) und (2).



1



2

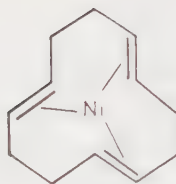


3

Versuche zur Isomerisierung dieser Zwölfringe führten G. Wilke und Mitarbeiter³⁾ zu einem neuen, vielfältig anwendbaren Verfahren zur Darstellung von Übergangsmetall- π -Komplexen: der Reduktion von Übergangsmetallsalzen durch Hauptgruppenmetallalkyle in Gegenwart von als Liganden geeigneten Molekülen. Diese Synthesemethode gestattete insbesondere die Darstellung von binären Ni(0)-Olefinkomplexen wie Bis(cyclooctadien-1,5)-Nickel (4) und all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien-Nickel (5)⁴⁾. Beide Verbindungen katalysieren in homogener Phase die Bildung der Cyclododecatriene (1) - (3) aus Butadien^{5,6)}.



4

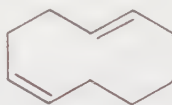


5

Der folgende Ausbau der Chemie des nullwertigen Nickels führte unter anderem zur Cyclodimerisation von Butadien an sogenannten Ligand-Nickel-Katalysatoren zu Cyclooctadien-1,5 (6)^{5,7}, sowie zur Mischoligomerisation von Butadien und Ethylen am "nackten Nickel"⁵⁾ zu Cyclodecadien-1,5 (7)^{5,8}.



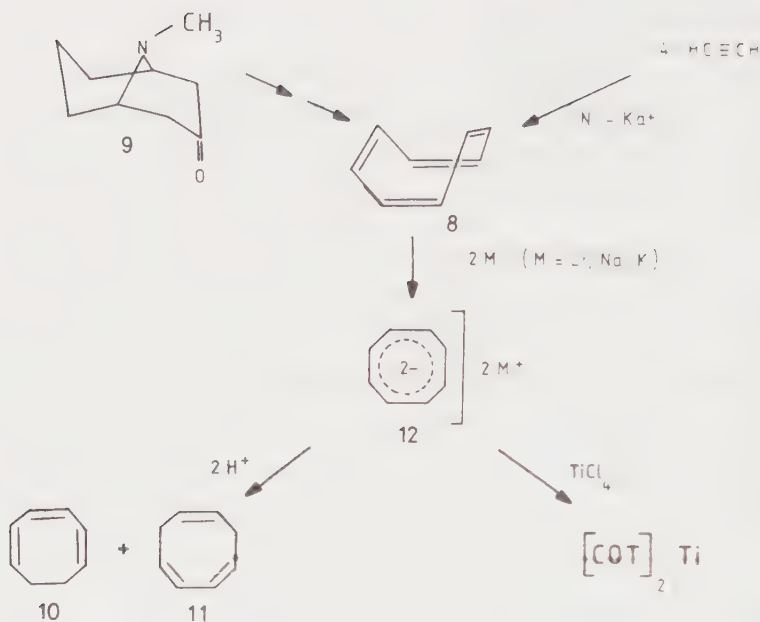
6



7

Diese katalytischen Umwandlungen eröffnen einen einfachen Zugang zu den durch klassische Methoden nur schwer herstellbaren 8-, 10- und 12-Ringsystemen. Neben ihrer technischen Bedeutung, beispielsweise für die Herstellung von Polyamidfasern⁹⁾, könnten diese Ringverbindungen jedoch auch einen einfachen Syntheseweg zu den entsprechenden Polyenen, den Annulenen, ermöglichen. An dieser Stelle sei deshalb zunächst Bekanntes über Darstellung und Reaktivität dieser Polyene zusammengetragen.

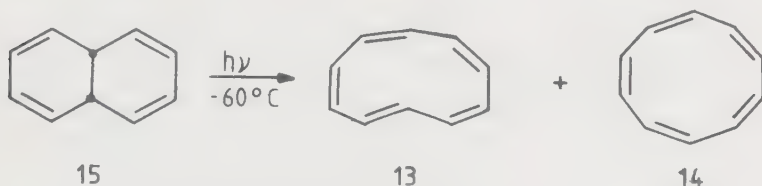
[8]-Annulen, das Cyclooctatetraen (8), wurde erstmals 1911 von R. Willstätter und Mitarbeitern^{10,11)} in einer 13-stufigen Abbaureaktion aus Pseudopelletierin (9) hergestellt. Im präparativen Maßstab wurde COT jedoch erst durch die Reppe'sche Synthese¹²⁾ aus Acetylen in den Anlagen der BASF zugänglich. In der Folge setzte eine intensive Bearbeitung der Chemie des reaktiven, vierfach ungesättigten Achtringes ein, die sowohl der organischen als auch der metallorganischen Chemie wesentliche Beiträge lieferte^{13,14)}. Reppe und Mitarbeiter¹²⁾ untersuchten schon die Reaktion des Cyclooctatetraens mit Alkalimetallen und formulierten die dargestellten stabilen Addukte als metallsubstituierte Cyclooctatriene. Bei der Hydrolyse der Reaktionsprodukte erhielten sie ja tatsächlich auch ein Gemisch von Cyclooctatrien-1,3,5 (10) und -1,3,6 (11). T.J. Katz¹⁵⁾ konnte 1960 jedoch durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nachweisen, daß die erhaltenen Reaktionsprodukte ionisch aufgebaut sind und ein gemäß der Hückel'schen $(4n+2)$ -Regel aromatisches, eingeebnetes Dianion (12) enthalten. Diese Dialkalimetallverbindungen des Cyclooctatetraens lassen sich nach einem allgemein anwendbaren, von H. Breil und G. Wilke^{16,17)} gefundenen Verfahren mit Übergangsmetallhalogeniden zur Reaktion bringen, wobei neben den Alkalimetallhalogeniden die Cyclooctatetraenkomplexe der Übergangsmetalle entstehen.



Unter den Bedingungen der Reppe'schen Synthese bildet sich COT zwischen 70^o und 120^oC bei einem Acetylendruck von 15 bis zu 25 atm^{12,13)}. W. Reppe¹⁸⁾ hatte in seinen Arbeiten seit 1928 gezeigt, daß Reaktionen mit Acetylen unter erhöhtem Druck durchgeführt werden können, sofern man entsprechende Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung des explosiven Zerfalls von Acetylen trifft. Dennoch erschien eine einfache Synthese des COT, die das Arbeiten mit Acetylen unter Druck vermeidet, nach wie vor wünschenswert. Über Syntheseveruche ausgehend von COD-1,5 wurde von mehreren Arbeitsgruppen bereits berichtet¹⁴⁾. Die Einführung der zusätzlichen

Doppelbindungen über eine Hofmann-Eliminierung oder Dehydrobromierung ergab jedoch jeweils nur mäßige Ausbeuten eines mit Styrol bzw. Benzocyclobuten verunreinigten Produktes.

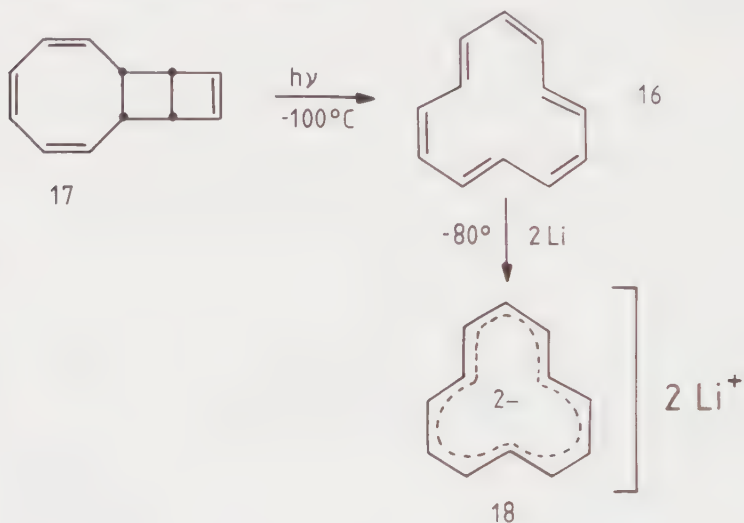
[10]-Annulene konnte 1971 von S. Masamune und Mitarbeitern^{19,20)} dargestellt werden. Die beiden Isomeren (13) und (14) wurden auf photochemischem Wege aus cis-9,10-Dihydro-naphthalin (15) in kristalliner Form erhalten und sind nur bei tiefen Temperaturen stabil.



Aus den Ergebnissen der Autoren kann sicher geschlossen werden, daß die isomeren [10]-Annulene hochreaktive, nicht-planare olefinische Systeme sind. Der Effekt sterischer Wechselwirkungen übertrifft hier offenbar jegliche Delokalisierungsenergie, die durch Ausbildung eines aromatischen 10π -Elektronensystems gewonnen werden könnte.

G. Schröder et al.²¹⁾ gelang schließlich 1969 die Synthese des [12]-Annulens (16) durch mehrtägige Photolyse des tricyclischen Valenztautomeren (17) bei -100°C . Das dargestellte Polyen ist sehr unbeständig und lagert sich schon bei -50°C in ein bicyclisches Tautomeres um. [12]-Annulene kann jedoch durch Alkalimetalle in mehrtägiger Reaktion bei -80°C zu einem aromatischen Dianion (18) mit 14π -Elektronen reduziert werden²²⁾. Dessen aromatische

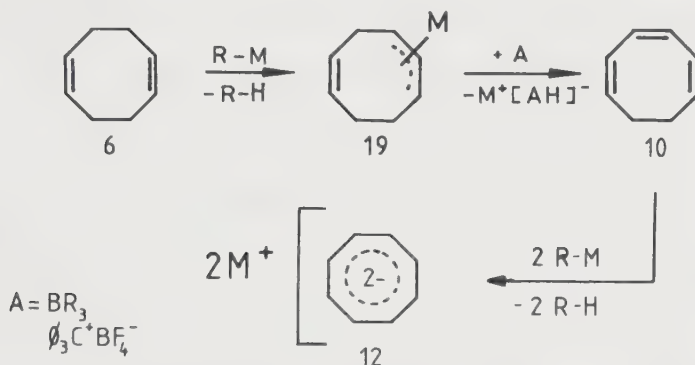
Stabilisierung äußert sich insbesondere in seiner vergleichsweise hohen thermischen Stabilität.



D. Osteroth²³⁾ berichtete bereits 1960 über Versuche, [12]-Annulen aus ttc-CDT herzustellen. Die Einführung zusätzlicher Doppelbindungen durch Hofmann-Eliminierung führte ihn jedoch nur bis zur Stufe eines Cyclododecapentaens. Versuche zur Einführung einer weiteren Doppelbindung scheiterten.

In Kenntnis der relativ hohen Stabilität der [8]- bzw. [12]-Annulen-Dianionen war es nun zunächst das Ziel der zur der vorliegenden Arbeit führenden Untersuchungen, durch Umsetzung von COD-1,5 bzw. der verschiedenen CDT-Isomeren mit Metallalkylen einen Weg zu diesen aromatischen Ionen zu eröffnen. Das geplante Vorgehen sei am Beispiel des COD-1,5 (6) kurz skizziert: Umsetzung mit einem Äquivalent Metallalkyl sollte das Cyclooctadienylanion (19)

ergeben. Eine durch entsprechende Akzeptoren initiierte Metallhydridabspaltung^{24,25)} könnte dann die Einführung einer neuen Doppelbindung zu COTR-1,3,5 (10) ermöglichen, welches durch doppelte Metallierung in das COT-Dianion (12) zu überführen wäre.



Entsprechende Überlegungen können auf die CDT-Isomeren angewandt werden, wobei allerdings zunächst zwei neue Doppelbindungen einzuführen sind, bevor doppelte Metallierung das [12]-Annulendianion (18) ergeben kann.

Als Metallierungsreagentien der Wahl boten sich Polyamin-chelatisierte Li-Alkyle wie z.B. n-Butyllithium-Tetramethylethylen-diamin ($BuLi \cdot TMED$) an, die aufgrund der hohen Polarisierung der Li-C-Bindung hervorragend zur Abstrahierung auch wenig acider H-Atome geeignet sind²⁶⁾. In den letzten Jahren ist durch diese Reagentien die Darstellung einiger neuer, interessanter Carbanionen ermöglicht worden. Erwähnt sei hier insbesondere die Bildung des Trimethylenmethan-Dianions aus Isobuten²⁷⁾ sowie des Cycloheptatrienyl-Tri-anions aus verschiedenen C_7 -Di- und Triolefinen²⁸⁾.

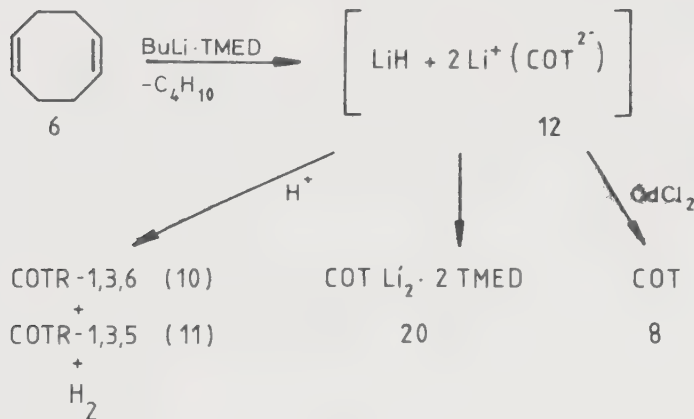
2. Die Synthese des Cyclooctatetraens aus Cyclooctadien-1,5

2.1. Die Umsetzung des Cyclooctadien-1,5 mit n-Butyllithium-Tetramethylethyldiamin⁺⁾

Die Reaktion äquimolarer Mengen von COD-1,5 (6) und BuLi·TMED in Hexan bei RT führte nun sogleich zu überraschenden Ergebnissen. Die isolierten orangefarbenen Reaktionsprodukte wiesen einen sehr hohen Gehalt an gebundenem Lithiummetall auf und lieferten bei der Zersetzung mit Alkoholen erhebliche Mengen an Wasserstoffgas. Als organische Protolyseprodukte wurden neben wenig isomeren Cyclooctadienen größere Mengen an COTR-1,3,5 (10) und COTR-1,3,6 (11) gebildet. Diese Ergebnisse ließen das Vorliegen von COTLi_2 (12) und LiH in den Reaktionsprodukten vermuten. Eine wesentliche Stützung dieser Hypothese erbrachte die Umsetzung der isolierten Substanzen mit CdCl_2 . Nach Untersuchungen von T.A. Antkowiak und H. Shechter³⁰⁾ liefert COTLi_2 mit CdCl_2 in Ether quantitativ COT und metallisches Cadmium. Tatsächlich erhielt ich bei der analog durchgeführten Oxidation der Reaktionsprodukte fast ausschließlich Cyclooctatetraen. Entsprechende Ergebnisse lieferte die

⁺⁾ Die Metallierung des COD-1,5 mit BuLi·TMED ist schon 1973 von H. Lehmkuhl und K. Mehler²⁹⁾ bearbeitet worden. Umsetzung von COD-1,5 mit 2 Äquivalenten BuLi und einem Äquivalent TMED in Gegenwart von NiCl_2 lieferte nach oxidativer Aufarbeitung neben den isomeren Cyclooctadienen, Cyclooctatrienen und Bicyclo-[3.3.0]octen-2 auch 32,5 % COT. Von diesen Versuchen erhielt ich jedoch erst nach Abschluß meiner Untersuchungen Kenntnis.

Umsetzung von (6) mit 2 Äquivalenten BuLi·TMED. Ein letzter Beweis für das Vorliegen von COTLi_2 konnte schließlich durch Umkristallisieren der erhaltenen Reaktionsprodukte aus Ether erbracht werden. Hierbei fiel kristallines $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (20) an, welches durch Li-Analyse sowie $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren charakterisiert wurde. (20) konnte ebenfalls durch Umsetzung von COTLi_2 mit TMED in Ether erhalten werden.

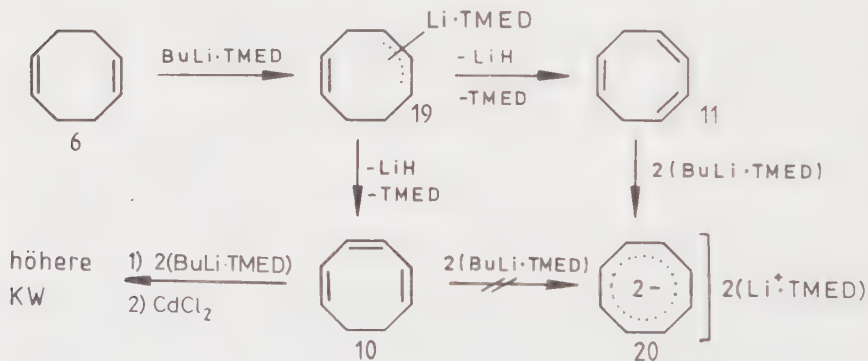


Damit war zunächst gesichert, daß die Metallierung des COD-1,5 nicht auf der Stufe des Cyclooctadienylanions (19) stehen bleibt, sondern dieses unter den Reaktionsbedingungen - zumindest teilweise - unter LiH-Abspaltung in $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (20) umgewandelt wird. Zur vollständigen Umwandlung des COD-1,5 in $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ waren nun offensichtlich 3 Äquivalente BuLi·TMED notwendig, was durch entsprechende Experimente vollauf bestätigt wurde.

- a) Nach beendeter Metallierung konnten 97 % der theoretischen Menge an n-Butan nachgewiesen werden.
- b) Durch Hydrolyse ließen sich 92 % der theoretischen Menge an H_2 freisetzen sowie 66 % d.Th. der isomeren Cyclooctatriene nachweisen.
- c) Oxidation mit $CdCl_2$ ergab Cyclooctatetraen in 85-94 %iger Ausbeute bezogen auf eingesetztes (6).
- d) Nach Abtrennen des LiH konnte reines $COTLi_2 \cdot TMED$ in 83 %iger Ausbeute isoliert werden.

2.2. Zum Reaktionsablauf der Metallierung von COD-1,5

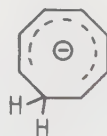
Für die Bildung des $COTLi_2 \cdot 2 TMED$ (20) aus COD-1,5 (6) waren nun zunächst zwei Wege zu diskutieren:



Als erstes Zwischenprodukt der Reaktionsfolge ist mit großer Sicherheit das Cyclooctadienylanion (19) anzusehen, welches nun bei einer folgenden LiH-Abspaltung entweder in COTR-1,3,5 (10) oder in COTR-1,3,6 (11) übergehen kann. Anschließende zweifache

Metallierung⁺⁾ der Isomeren führt dann zu $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (20). Eine Entscheidung zwischen beiden Reaktionswegen konnte nun durch Einsetzen der vermuteten Zwischenprodukte in die Metallierungsreaktion getroffen werden. Hierbei wurde COTR-1,3,6 (11) in hohen Ausbeuten in (20) überführt, während das 1,3,5-Isomere (10) nach Metallierung und anschließender CdCl_2 -Oxidation neben geringen Mengen COT größere Mengen höherer Kohlenwasserstoffe lieferte, so daß es als Zwischenstufe weitgehend auszuschließen ist⁺⁺⁾. Es stellte sich nun natürlich die Frage, warum das Cyclooctadienylanion (19) unter den Reaktionsbedingungen so leicht LiH abspaltet, während vergleichbare offenkettige Allyllithiumsysteme bei Raumtemperatur bekanntlich nicht sonderlich zur LiH -Eliminierung neigen. Eine mögliche Erklärung bietet die folgende Überlegung an: Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen³²⁾ sind Allyllithiumsysteme ionisch aufgebaut und enthalten planare, delokalisierte Allylanionen, die auch nach theoretischen Betrachtungen³³⁾ stabiler sind als kovalente Strukturen mit isolierten Doppelbindungen. Geht man nun einmal von einem COD-1,5-Molekül in der

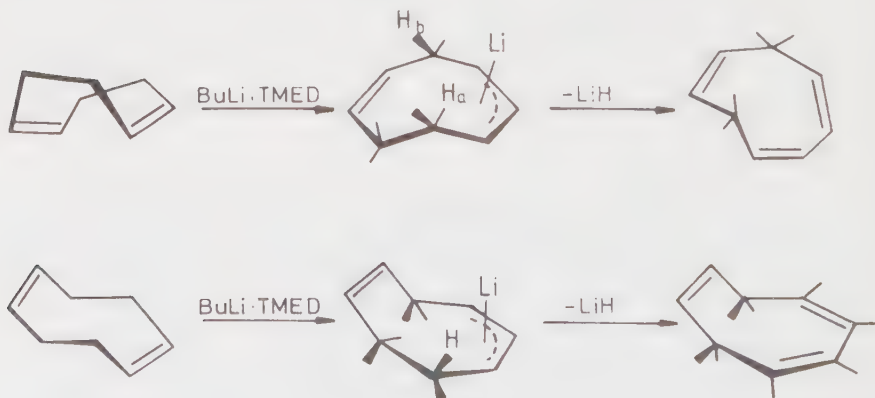
⁺⁾ Das intermediär durchlaufene Cyclooctatrienylanion (21) ist nach Untersuchungen von H. Kloosterziel und E. Zwanenburg³¹⁾ instabil bezüglich einer Disproportionierung in Cyclooctatrien und COT-Dianion.



21

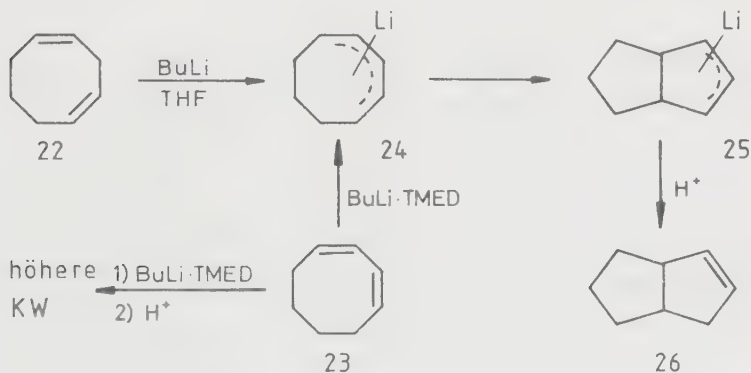
⁺⁺⁾ Ein Reaktionsablauf über ein mehrfach metallisiertes COD-1,5 kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Twist-Boat-Konformation³⁴⁾ aus und versucht, ein planares Allylsystem einzuführen, so ergeben sich an einem Dreidingmodell erhebliche Schwierigkeiten, da sich die beiden mit a und b bezeichneten Wasserstoffatome gegenseitig behindern. So ist eine völlig planare Anordnung und damit ein maximaler Energiegewinn bei Ausbildung des Allylsystems nicht möglich. In dem verdrehten System aber liegen H_a und Li^+ nahe beieinander, so daß eine LiH-Eliminierung unter Bildung von COTR-1,3,6 stattfinden könnte. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich, wenn man von einem COD-1,5-Molekül in Sesselform ausgeht. Beim Einführen einer planaren Allylgruppierung erhält man ein gespanntes Cyclooctadienylanion, welches ebenfalls zur LiH-Eliminierung neigen sollte. Letztlich wäre die beobachtete Hydridabspaltung dann auf die besonderen Spannungsverhältnisse in den mittleren Kohlenstoffringen^{35,36)} zurückzuführen.



Wie verhalten sich nun die beiden anderen COD-Isomeren, nämlich COD-1,4 (22) und COD-1,3 (23) bei der Metallierung? R.B. Bates und D.A. McCombs³⁷⁾ untersuchten bereits 1969 die Umsetzung von (22) mit BuLi in THF. Sie konnten NMR-spektroskopisch nachweisen, daß sich zunächst ein Cyclooctadienylanion (24) ausbildet, welches symmetrieeerlaubt in das bicyclische Allylanion (25) übergeht. Anschließende Protolyse ergibt Bicyclo[3.3.0]octen-2 (26).

Bei der Reaktion von COD-1,3 (23) mit 3 Äquivalenten BuLi·TMED konnte ich nach der Hydrolyse ebenfalls die Bildung von (26) in 43 %iger Ausbeute nachweisen, die wohl wiederum über das intermediäre Auftreten von (24) zu formulieren ist. Außerdem wurden jedoch größere Mengen höhermolekularer Kohlenwasserstoffe erhalten, so daß auch mit einer teilweisen Addition des BuLi-Reagenzes an die konjugierten Doppelbindungen des COD-1,3 zu rechnen ist.



Nach diesen Befunden kann also eine intermediäre Isomerisierung der Doppelbindungen des COD-1,5 bei der Metallierung mit 3 Äquivalenten BuLi·TMED ausgeschlossen werden.

2.3. Versuche zur katalytischen Darstellung des Cyclooctatetraens aus COD-1,5

Die leichte Umwandlung des COD-1,5 in $\text{COTLi}_2 \cdot \text{TMED}$ sollte nun als Basis für eine möglichst einfache Darstellungsmethode des Cyclooctatetraens dienen. Wünschenswert war insbesondere eine katalytische Synthese, die leicht die Herstellung größerer Substanzmengen ermöglichen würde. Im Prinzip wäre ein Katalysezyklus mit folgenden Teilschritten denkbar:



Elektronenabgabe des COT-Dianions sowie die Addition des LiH an ein geeignetes Olefin sollte die Ausbildung von Carbanionen ermöglichen, die in einer Folgereaktion weiteres COD-1,5 in $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ und LiH überführen könnten. Als Bruttoreaktion ergibt sich damit schließlich eine Wasserstoffübertragung von COD-1,5 auf ein geeignetes Olefin, die z.B. für Ethylen durchaus thermodynamisch begünstigt sein sollte⁺⁾ .

Entsprechende Katalyseversuche wurden mit Ethylen, Butadien und Styrol durchgeführt. Hierzu wurde COD-1,5 mit den entsprechenden Olefinen, gegebenenfalls unter Druck, in Anwesenheit katalytischer Mengen $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (20) umgesetzt. In keinem Fall konnte jedoch die Bildung von Cyclooctatetraen beobachtet werden, hingegen trat zum Teil eine Isomerisierung des COD-1,5 in Bicyclo[3.3.0]octen-2 (26) ein. Styrol wurde teilweise in Polystyrol umgewandelt.

Das Scheitern dieser Versuche ist in Kenntnis der hohen Stabilität des COT-Dianions nicht sehr überraschend. Zu seiner Entladung

⁺⁾ Aus den Hydrierwärmern von COT und COD-1,5 in flüssiger Phase³⁸⁾ sowie den Bildungswärmen von Ethylen und Ethan in der Gasphase³⁹⁾ errechnet sich:



bedarf es stark elektronenaffiner Kohlenwasserstoffe, wie sich leicht anhand der betreffenden Halbstufenpotentiale erkennen läßt.

	$E_{1/2}$ [V vs. SCE ^{+)]}	
	-1,7 und -1,9	40)
COT		
Butadien	-2,59	41)
Naphthalin	-2,50	41)
Phenanthren	-2,46	41)
Styrol	-2,35	41)
Anthracen	-1,96	41)
Perylen	-1,67	41)
Nitrobenzol	-1,15	42)

+) gemessen gegen eine gesättigte Kalomelelektrode in verschiedenen Lösungsmitteln

Tabelle 1: Halbstufenpotentiale einiger elektronenaffiner Kohlenwasserstoffe sowie von Nitrobenzol

Setzt man nun genügend elektronenaffine Substrate zur Oxidation von (20) ein, so erhält man naturgemäß stabilisierte Carbanionen, die aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Basizität kaum noch zur Metallierung des COD-1,5 geeignet sind.

Zur genauen Prüfung einer möglichen Entladung des COT-Dianions durch mäßig elektronenaffine Doppelbindungssysteme setzte ich Lösungen von COTLi₂·2 TMED in Benzol mit einem Überschuß der in Tabelle 1 aufgeführten polycyclischen Aromaten um. Bis auf die Reaktion mit Perylen wurden sofort nach dem Zusammengeben tiefgefärbte Lösungen erhalten, die jedoch keinerlei ESR-Signale

lieferten. Anschließende Hydrolyse ergab in allen Fällen Gemische der beiden COTR-Isomeren (10) und (11) in 60-80 %iger Ausbeute. Insbesondere durch das Fehlen entsprechender ESR-Signale ist das Auftreten auch kleiner Mengen von Radikalanionen im nachstehend formulierten Gleichgewicht ausgeschlossen.



Die tiefgefärbten Lösungen könnten hingegen auf das Vorliegen von Charge-Transfer-Komplexen zwischen COT-Dianion und Aromaten hinweisen. Eine Oxidation des $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ konnte im übrigen auch nicht bei Umsetzungen mit Norbornen, Stilben, Butin und Tolan festgestellt werden.

2.4. COD-1,5 und Metallierungsreagentien abgestufter Basizität

Nach den voranstehend beschriebenen Resultaten ist also offensichtlich nur eine stöchiometrische Darstellung des Cyclooctatetraens ausgehend von COD-1,5 möglich. Um den Syntheseweg für präparative Zwecke zu vereinfachen, wurden nun zunächst weitere Metallierungsreagentien mit abgestufter Basizität^{43a)} erprobt. Hierdurch sollte die Abschätzung der für die Umwandlung des COD-1,5 in das COT-Dianion notwendigen Basenstärke ermöglicht werden. Eingesetzt wurden Phenyl- bzw. phenylsubstituierte Methyl-Alkalimetallverbindungen in Form der TMED-Addukte, welche durchweg in Kohlenwasserstoffen löslich sind. Die Ansätze wurden hydrolytisch und teilweise auch oxidativ (Umsetzung mit CdCl_2) aufgearbeitet; die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

%	BuLi • TMED	$\phi_{Li} \cdot 2TMED$	$\phi_{CH_2Li} \cdot TMED$	$\phi_{CHLi} \cdot TMED$	$\phi_{Na} \cdot 2 TMED$	$\phi_{CH_2Na} \cdot 2TMED$	$\phi_{CHNa} \cdot 2TMED$	+
H ₂	92,0	0,8	56,1	3,2	80,7	99,7	1,6	
COD - 1,5	-	93,0	1,6	97,0	-	-	89	
COD - 1,4	-	0,5	-	-	7,0	-	-	
COD - 1,3	-	1,3	-	-	5,8	-	56,2	
	-	0,8	29,7	1,3	-	92,4	29,3	Hydro-lyse
ΣC_8H_{12}	-	96,4	31,3	98,3	12,8	92,4	94,4	
$\Sigma COTR$	66,0	0,4	32,4	-	65,1	4,7	-	
ϕC_7H_5	-	-	20,6	-	-	0,3	-	
ΣC_8H_{10}	66,0	0,4	53,0	-	65,1	5,0	-	
	-		30,9					
ϕC_7H_5	-		22,5					Oxi-dation
COT	85-94		36,2		77,2			

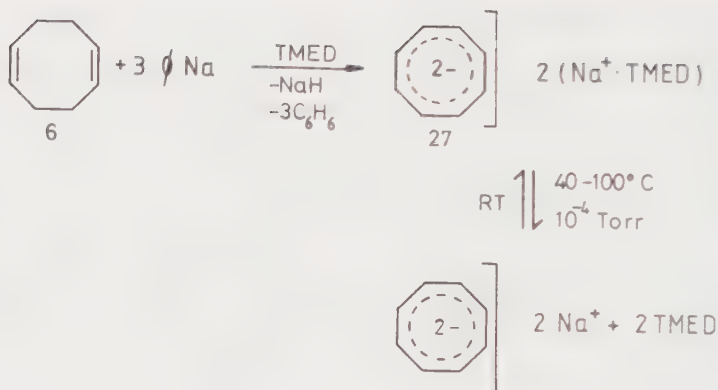
+) Die Darstellung der stabilisiertes Alkalimetall-Organyle erfolgte in situ durch Reaktion der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit $\phi Na + 2 TMED$ bzw. BuLi • TMED. Die Ausbildung geringer Mengen von Kern-Metallierungsprodukten kann nicht völlig ausgeschlossen werden (0,3).

Tabelle 2: Metallierung von COD-1,5 mit verschiedenen Alkaliorganylan

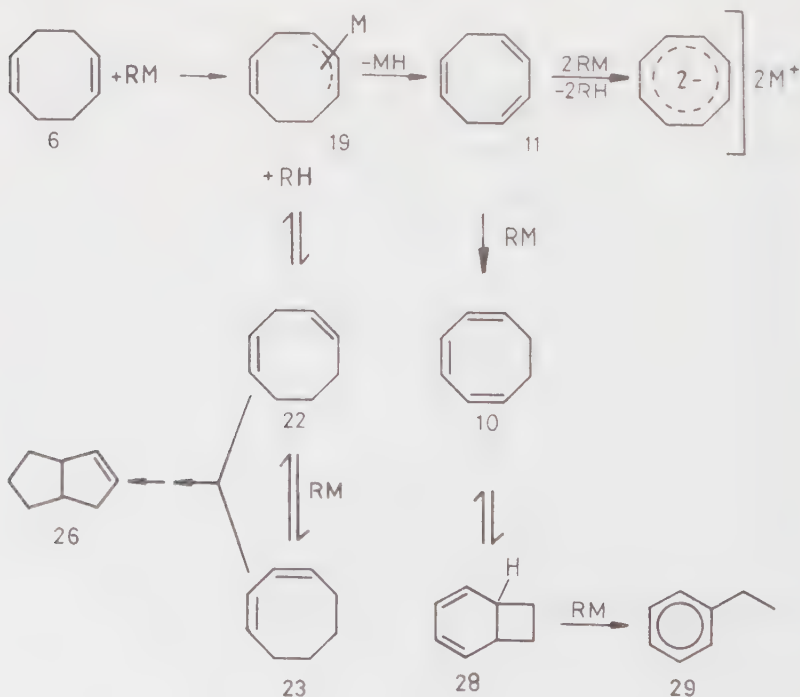
Wie man den Ergebnissen entnehmen kann, kommt es offensichtlich bei Verwendung des resonanzstabilisierten und daher vergleichsweise schwach basischen Diphenylmethylanions nicht mehr zu der angestrebten Reaktionsfolge. Hier läßt sich einzig eine Isomerisierung des Cyclooctadiens beobachten, die im Falle der Na-Verbindung besonders ausgeprägt ist. Die weniger stabilisierten Benzylsysteme - insbesondere die Lithiumverbindung⁴¹⁾ - vermögen zusätzlich schon eine nennenswerte Umwandlung des COD-1,5 in das COT-Dianion zu bewirken; als weiteres Reaktionsprodukt tritt in diesem Fall auch Ethylbenzol auf. Die unerwartet geringe Reaktivität des Phenyllithiums ist offensichtlich auf eine kinetische Hemmung zurückzuführen; Phenylnatrium vermag nämlich eine weitgehende Umwandlung des COD-1,5 in das COT-Dianion zu bewirken.

Bei der Umsetzung mit Phenylnatrium gelang - nach Abtrennung des gebildeten NaH - auch die Isolierung eines kristallinen $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (27), welches eindeutig durch seine $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren sowie den Na-Gehalt charakterisiert werden konnte. 27 entsteht ebenfalls durch Reaktion von COTNa_2 und TMED. Diese Komplexbildung ist im übrigen reversibel; im Hochvakuum trat bei erhöhter Temperatur ein quantitativer Zerfall von (27) in die Komponenten ein.

⁴¹⁾ Die stark abweichenden Werte für Benzylnatrium sind möglicherweise auf dessen leichte thermische Zersetzung zurückzuführen⁴⁴⁾.



Die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte bei den Umsetzungen mit den aufgeführten Alkalimetallorganyle lässt sich leicht anhand des folgenden Schemas erklären:

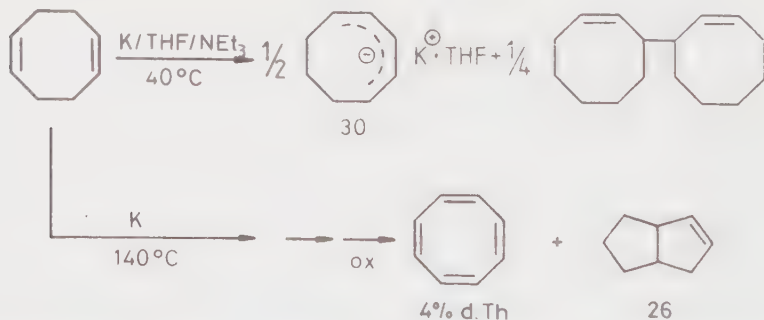


Die Umwandlung von (6) in das 1,4- (22) bzw. 1,3-Isomere (23) stellt eine einfache, basenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung dar. Ausgehend von COD-1,4 und COD-1,3 ist die Bildung von Bicyclo[3.3.0]octen-2 (26) möglich. Metallhydridabspaltung aus (19) führt zu COTR-1,3,6 (11), das nun durch zweifache Metallierung in das COT-Dianion überführt werden kann. (11) kann jedoch auch basenkatalysiert in das 1,3,5-Isomere (10) umgewandelt werden, welches bekanntlich im thermischen Gleichgewicht mit Bicyclo[4.2.0]octadien-2,4 (28) steht⁴⁵⁾. Dieses bicyclische Dien könnte sich nun basenkatalysiert in Ethylbenzol (29) umlagern. Gestützt wird diese Hypothese durch Untersuchungen von G. Eglinton, R.A. Raphael und J.A. Zabkiewicz⁴⁶⁾, die bei der Umsetzung von COTR-1,3,5 mit Kalium-tert.-butylat in Diglyme ebenfalls die Bildung von Ethylbenzol beobachteten.

Aus den in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnissen kann jedenfalls geschlossen werden, daß zur Umwandlung von COD-1,5 in das COT-Dianion mindestens dem Phenylnatrium in der Basizität entsprechende Metallierungsreagentien eingesetzt werden müssen. Damit scheiden z.B. die einfachen Basen NaNH_2 und NaH aus, die zwar noch zur Metallierung von Diphenylmethan, nicht mehr jedoch von Toluol befähigt sind⁴³⁾.

Denkbar erschien hingegen noch der Einsatz der elementaren Alkalimetalle, zumal nach Untersuchungen von J.B. Wilkes⁴⁷⁾ die Umsetzung von Kalium und Propen zu Allyl-Kalium möglich ist.

H. Yasuda et al.⁴⁸⁾ erhielten jedoch bei der Einwirkung von Kalium auf COD-1,5 in einer Mischung aus THF und Triethylamin als metallorganisches Reaktionsprodukt das Cyclooctadienyl-Kalium (30). Bei der Einwirkung von Lithium, Natrium oder auch der Naphthalin-Alkalimetalladdukte auf COD-1,5 konnte ich in etherischen Lösungsmitteln unter verschiedenen Reaktionsbedingungen ebenfalls nicht die Ausbildung des COT-Dianions beobachten. Hingegen berichteten im Verlauf meiner Arbeit W.J. Evans und Mitarbeiter⁴⁹⁾ über die Reaktion von Kalium-Metall mit siedendem COD-1,5. Die Autoren konnten nach oxidativer Aufarbeitung Cyclooctatetraen in 3-4 %iger Ausbeute bezogen auf eingesetztes COD-1,5 isolieren, welches jedoch zum überwiegenden Teil zu Bicyclo[3.3.0]octen-2 (26) isomerisiert wurde.



Offensichtlich bietet sich zu einer Synthese des Cyclooctatetraens nach den dargelegten Untersuchungen als Reagenz der Wahl insbesondere das Phenylnatrium an, welches leicht in größeren Mengen und guten Ausbeuten aus preiswerten Ausgangsmaterialien - Chlorbenzol und Natrium - zugänglich ist⁵¹⁾.

2.5. Zur Oxidation des Cyclooctatetraen-Dianions

Als Oxidationsmittel im zweiten Schritt der stöchiometrischen Synthese des Cyclooctatetraens hatte sich das CdCl_2 zwar gut bewährt, jedoch war insbesondere für einen größeren Synthesemaßstab ein leichter handzuhabendes Reagenz wünschenswert. Als besonders günstiges Oxidationsmittel schien sich nun zunächst molekularer Sauerstoff anzubieten. G. Stucky und Mitarbeiter^{51a)} berichteten z.B. kürzlich über entsprechende Oxidationen von Dilithiumaddukten des Anthracens und Stilbens. Schon bei der Umsetzung mit einem halben Äquivalent O_2 wurden die betreffenden Kohlenwasserstoffe in über 80 %iger Ausbeute freigesetzt, so daß sich folgende Reaktionsgleichung formulieren ließ:



Bei der Reaktion von Li- bzw. Na-Addukten mehrkerniger aromatischer oder olefinisch-aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Überschuß an Sauerstoff entstehen hingegen überwiegend Alkalimetallperoxide bzw. -superoxide^{51b,c)}.

Analoge Umsetzungen waren auch mit den COT-Alkalimetalladdukten denkbar, zumal weitgehend ionisch aufgebaute COT-Lanthanidenkomplexe bei der Oxidation mit Sauerstoff praktisch quantitativ Cyclooctatetraen ergaben⁶²⁾.

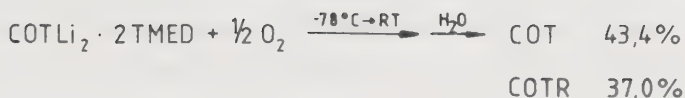
Lösungen von $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ und $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ reagierten in Kohlenwasserstoffen mit trockenem Sauerstoff unter Abscheidung gelber, unlöslicher Niederschläge. Im Verlauf der Umsetzungen wurden TMED

und COT in hohen Ausbeuten freigesetzt, die hierbei mit sinkender Reaktionstemperatur anstiegen (Tab. 3). Der Endpunkt der Sauerstoffaufnahme lag noch über den für die Bildung der Alkalimetallperoxide erwarteten Werten und ließ darauf schließen, daß sich als anorganische Reaktionsprodukte ebenfalls Metallperoxide und - zumindest im Falle des Natriums - auch Superoxide bilden. Die isolierten Niederschläge waren stoß- und temperaturempfindlich, so daß auf eine weitergehende Charakterisierung verzichtet wurde.

	<u>COTLi₂ · 2 TMED</u>			<u>COTNa₂ · 2 TMED</u>	
T °C	+25	-25	-78	+25	+ 5
% TMED	90,8	93,1	72,9	90,5	93,5
% COT	78,3	87,1	100	86,9	89,6
O ₂ /COTM ₂	1,32	1,25	1,44	1,56	1,62

Tabelle 3: Oxidationsversuche mit Sauerstoff

Bei der Umsetzung des COTLi₂·2 TMED mit einem halben Äquivalent O₂ nahmen die Ausbeuten an freigesetztem Cyclooctatetraen stark ab, was in Anbetracht der Ergebnisse von G. Stucky und Mitarbeitern^{51a)} überraschte. Nach der Hydrolyse erhielt ich ein etwa äquimolares Gemisch aus COT und Cyclooctatrienen.



Diese Resultate lassen vermuten, daß die bei den Umsetzungen mit Sauerstoff erhaltenen Peroxidionen unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr in der Lage sind, weitere COT-Dianionen zu oxidieren. Dies ist wahrscheinlich auf die - verglichen mit den Aromatenanionen - geringe Reduktionskraft der COT-Alkalimetalladdukte zurückzuführen.

Jedenfalls ließ sich mit Sauerstoff Cyclooctatetraen aus seinen Alkalimetallverbindungen in hohen Ausbeuten freisetzen. Leider bewährte sich jedoch diese Methode in der Folge nicht im gleichen Maße bei der Oxidation der COD-1,5-Metallierungsprodukte. Abgesehen davon, daß bei der hydrolytischen Zersetzung der Ansätze - die ja neben Na_2O_2 und NaO_2 noch Natriumhydrid enthielten - ein Knallgasgemisch entstand, traten beim Arbeiten in größerem Maßstab während der Oxidation auch unkontrollierbare Verbrennungerscheinungen im Gasraum über der Lösung auf. Deshalb griff ich schließlich auf ein erstmals von D.N. Kursanov et al.⁵²⁾ beschriebenes Verfahren zurück. Die genannten Autoren konnten zeigen, daß die durch Reaktion von COTK_2 und 2,5 Äquivalenten Nitrobenzol in THF erhaltenen Lösungen ESR-Spektren liefern, die dem Nitrobenzol-Radikalanion zugeordnet werden können. Nach Hydrolyse der Reaktionsmischungen konnte COT quantitativ nachgewiesen werden. Diese

Methode bewährte sich nun außerordentlich gut bei der Oxidation der COD-1,5-Metallierungsprodukte. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß sowohl von der Synthese des Phenylnatriums herrührendes überschüssiges Natriummetall als auch bei der Metallierung des COD-1,5 gebildetes Natriumhydrid quantitativ durch einen Überschuß an Nitrobenzol oxidiert werden, so daß eine gefahrlose hydrolytische Aufarbeitung der Ansätze möglich ist.

2.6. Cyclooctatetraen, ein Organic-Synthesis-Präparat

Auf der Basis der drei Teilschritte - Darstellung des Phenylnatriums, Metallierung des COD-1,5 und anschließende Oxidation mit Nitrobenzol - konnte ich schließlich nach mehreren Modifikationen ein einfaches Verfahren erarbeiten, welches die Synthese von etwa 46 g Cyclooctatetraen in 99 %iger Reinheit pro Ansatz gestattet. Hierzu setzt man zunächst eine Natrium-Dispersion in Pentan/Octan mit Chlorbenzol um. Das erhaltene Phenylnatrium wird anschließend mit 2 Äquivalenten TMED aktiviert und mit COD-1,5 zur Reaktion gebracht. Man engt das resultierende $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ -haltige Gemisch zur Trockne ein, nimmt in Ether auf und oxidiert mit einem Überschuß Nitrobenzol. Nach hydrolytischer Aufarbeitung kann praktisch reines Cyclooctatetraen in rund 80 %iger Ausbeute durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden.

3. Die Metallierung der isomeren Cyclododecatriene-1,5,9

Die bei COD-1,5 aufgefundene Metallierungsreaktion sollte nun nach Möglichkeit gemäß nachstehender Reaktionsgleichung auf eines der isomeren Cyclododecatriene (1) - (3) bzw. auf das aus



ttt-CDT (1) durch mehrstufige stöchiometrische Synthese⁵³⁾ zugängliche ccc-CDT (31) übertragen werden. Zu diesem Zweck setzte ich die verschiedenen Triene in Pentan oder Hexan zunächst mit 4 Äquivalenten BuLi·TMED bei RT um. In allen Fällen wurden tiefrote Reaktionsmischungen erhalten, die bei der Hydrolyse jedoch nur sehr geringe Mengen an Wasserstoff freisetzten. Als organische Reaktionsprodukte konnten hierbei gaschromatographisch jeweils Gemische der eingesetzten Ringolefine neben anderen C₁₂-Kohlenwasserstoffen - vermutlich ebenfalls CDT-Isomeren - nachgewiesen werden (vgl. Tab. 4).

Ausgangs- Produkt % CDT	ttt-	ttc-	tcc-	ccc-CDT
H ₂ ^{+))}	1,7	3,9	4,0	2,2
ttt-	86,7	5,8	-	-
ttc-	1,2	47,8	6,6	0,4
tcc-	-	0,4	41,7	44,0
ccc-CDT	-	2,8	28,8	51,2
Σ rest- liche C ₁₂ -Isomere	6,9	34,4	11,5	4,0

^{+))} bezogen auf zwei Äquivalente LiH (s. Reaktionsgleichung S. 27)

Tabelle 4: Umsetzung der isomeren Cyclododecatriene mit 4 Äquivalenten BuLi·TMED; hydrolytische Aufarbeitung

Nach den in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnissen kann man wohl ausschließen, daß die angestrebte Reaktionsfolge überhaupt in nennenswertem Ausmaß abläuft. Da die nach der Hydrolyse erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische als Hauptkomponente jeweils das ursprünglich auch eingesetzte CDT-Isomere enthielten, war jedoch zu vermuten, daß schon die Metallierungsreaktion selbst nicht quantitativ verläuft. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde nun tcc-CDT, das bei den Umsetzungen offensichtlich der stärksten Isomerisierung unterliegt, mit einem Äquivalent BuLi·TMED zur Reaktion gebracht und der Ansatz schließlich mit schwerem Wasser hydrolysiert. Der Deuterierungsgrad der gebildeten Produkte konnte durch eine GC/MS-Kopplungsanalyse bestimmt werden.

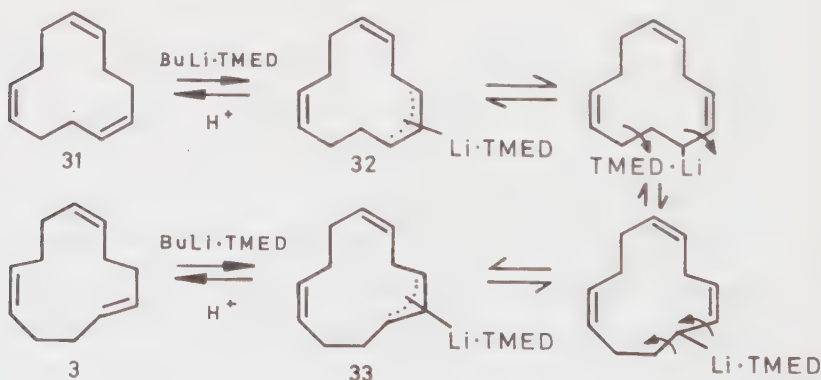
CDT	Isomerenverteilung (%)	Deuterierungsgrad
ttc-	6,0	97 % D ₁ ± 3 %
tcc-	63,3	40 % D ₁ , 60 % D ₀
ccc-	22,2	97 % D ₁ ± 3 %
Σ restliche C ₁₂ -Isomere	6,9	90 % D ₁

Tabelle 5: Umsetzung von tcc-CDT mit BuLi·TMED,
Hydrolyse mit schwerem Wasser

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, daß von der Metallierung nur ca. 60 % des eingesetzten tcc-CDT erfaßt werden. Bei der entsprechenden Reaktion des ttt-CDT (1) ist noch mit einem weitaus geringeren Umsatz zu rechnen. So konnten nach dreitägigem Rühren von (1) mit 2 Äquivalenten BuLi·TMED schließlich 68 % des eingesetzten Triens unverändert im Hochvakuum abdestilliert werden. Allerdings ist unter den Bedingungen der Destillation (20-80°C) eine teilweise Freisetzung von CDT aus seinem Metallierungsprodukt durch Reaktion mit TMED nicht ganz auszuschließen²⁶⁾. Durchführung der Metallierung bei höheren Temperaturen erbrachte keine günstigeren Ergebnisse in Bezug auf die angestrebte Reaktionsfolge. Nach mehrstündiger Umsetzung der CDT-Isomeren mit 4 Äquivalenten BuLi·TMED bei 60-80°C konnte während der Hydrolyse zwar mehr Wasserstoff als bei den Raumtemperatur-Versuchen erhalten werden, jedoch lagen die aufgefangenen Gasmengen immer noch weit unter den für die Abspaltung von 2 Äquivalenten LiH erwarteten. Weiterhin wurden zum Teil unübersichtliche Kohlenwasserstoffgemische erhalten.

Eine der Metallierungsreaktion des COD-1,5 entsprechende Reaktionsfolge konnte also bisher nicht erreicht werden, was möglicherweise sowohl auf eine geringere Reaktivität der allylischen CDT-Ringprotonen als auch auf eine verminderte Tendenz des C_{12} -Ringsystems zur Metallhydridabspaltung zurückzuführen ist. Umsetzungen mit reaktiven Na- oder K-Organen, die auch eine nachfolgende Hydrideliminierung fördern sollten²⁴⁾, stehen allerdings noch aus.

Bei den Raumtemperatur-Versuchen ist jedoch die leichte wechselseitige Umwandlung von tcc- (3) und katalytisch nicht erhältlichem ccc-CDT (31) durch Metallierung und Protolyse auffallend (vgl. Tabellen 4 und 5). Offensichtlich stehen hier die jeweils gebildeten Allylanionen (32) und (33) über entsprechende kovalente Strukturen miteinander im Gleichgewicht.



Versuche, (3) und (31) durch katalytische Mengen an BuLi·TMED zu äquilibrieren, schlugen fehl. Offensichtlich stellt sich zwischen (3) und (33) bzw. (31) und (32) unter den Reaktionsbedingungen kein Gleichgewicht ein. Nach Hydrolyse entsprechender Ansätze konnten (3) bzw. (31) fast quantitativ zurückgewonnen werden.

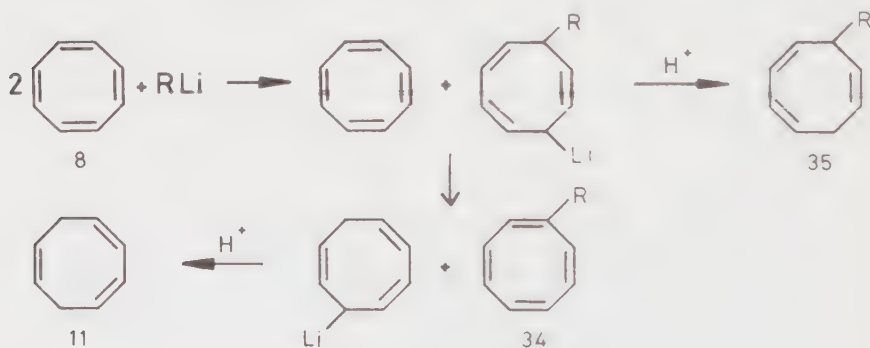
4. Cyclooctatetraen und Lithiumorganyle: Zur Darstellung substituierter Cyclooctatetraene

A.C. Cope und Mitarbeiter^{54,55)} untersuchten in den Jahren 1950 und 1951 die Reaktionen von Alkalimetallorganylen mit Cyclooctatetraen, die zu einer Synthese substituierter Cyclooctatetraene führten. Bei der Umsetzung von jeweils 2 Äquivalenten COT mit einem Äquivalent Metallorganyl und anschließender Hydrolyse der Ansätze erhielten sie eine Mischung aus substituiertem Cyclooctatetraen (34), substituierten Cyclooctatrienen (35), nicht umgesetztem COT (8) sowie den beiden unsubstituierten Cyclooctatrienen (10) und (11), welche durch fraktionierte Destillation und selektive AgNO₃-Komplexbildung getrennt wurden. Die substituierten Cyclooctatetraene werden nach dieser Synthesemethode in nur mäßigen Ausbeuten erhalten (vgl. Tab. 6).

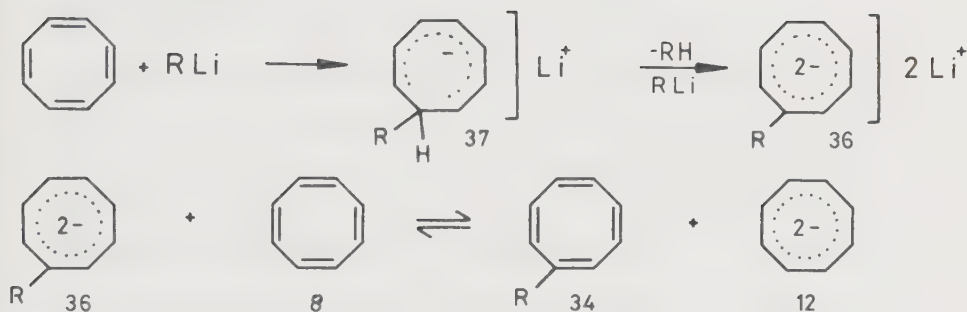
R=	Ausbeute an R-COT (bez. auf RLi)
C ₂ H ₅	29 %
n-C ₄ H ₉	14,5 %
C ₆ H ₅	27 %

Tabelle 6: Synthese substituierter Cyclooctatetraene nach
A.C. Cope et al.^{54a,55)}

Die Autoren formulierten die Reaktion im Sinne einer Metallalkyl-Addition an die Doppelbindungen des COT und anschließendem teilweisen Metallhydrid-Transfer auf ein weiteres COT-Molekül:



Nach dem Nachweis des aromatischen COT-Dianions durch T.J. Katz¹⁵⁾ schlug G. Schröder¹³⁾ jedoch vor, diese Reaktionsfolge über das intermediäre Auftreten eines substituierten COT-Dianions (36) zu formulieren, welches durch Deprotonierung des im ersten Schritt gebildeten Cyclooctatrienylanions (37) erhalten wird.



(36) kann nun in einer Folgereaktion zum Teil seine Elektronen auf freies COT übertragen. Bei der Hydrolyse liefern (36) und (12) dann die entsprechenden Cyclooctatriene.

Sollte diese Vermutung zutreffen, so könnten substituierte Cyclooctatetraene natürlich wesentlich vorteilhafter durch Umsetzung von 2 Äquivalenten Metallalkyl mit COT und nachfolgender Oxidation des gebildeten Dianions dargestellt werden. Ich überprüfte diese Überlegung zunächst anhand der Umsetzung mit Lithiumbutyl. Durch Reaktion von COT mit 2 Äquivalenten BuLi·TMED in Cyclohexan erhielt ich eine orangegelbe Lösung, die nach Oxidation mit CdCl_2 und anschließender fraktionierter Destillation das erwünschte Butylcyclooctatetraen in 75 %iger Ausbeute lieferte, was für obige Annahme sprach.

Einen direkten Nachweis des substituierten COT-Dianions (36) als Zwischenstufe erbrachte jedoch die Umsetzung mit Phenyllithium.

Reaktion von COT mit 2 Äquivalenten $\phi\text{Li} \cdot \text{TMED}$ in Benzol ergab nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile ein rotbraunes Öl, welches aus TMED/Ether bei -78°C kristallisierte. Der Lithiumgehalt des isolierten Reaktionsproduktes ergab sich zu 3,38 %, was für ein $\phi\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (3,29 %) sprach. Das 80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum des Kristallisats war vergleichsweise komplex, ließ jedoch auf das Vorliegen einer Mischung von $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (20) und einer weiteren Komponente schließen. Eine Klärung des Sachverhaltes ergab sich durch die Darstellung des $\phi\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (36a) in kristalliner Form aus ϕCOT , Lithiummetall und TMED in Ether. Ein Vergleich der ^1H -NMR- und IR-Spektren zeigte eindeutig, daß das aus der Umsetzung von COT mit ϕLi erhaltene Kristallisat eine Mischung aus $\phi\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (36a) und $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (20) darstellt.

Die Bildung der beiden Dianionen (36a) und (20) läßt sich leicht anhand der von G. Schröder¹³⁾ vorgeschlagenen Reaktionsfolge verstehen und kann wohl als wesentliche Stütze seiner Vorstellungen angesehen werden. Offensichtlich vermag also die Elektronenübertragung von (36a) auf unumgesetztes COT mit der Addition des ϕLi an Cyclooctatetraen unter den Reaktionsbedingungen zu konkurrieren. Das hierbei freigesetzte Phenylcyclooctatetraen könnte nun mit Phenyllithium eine erneute Reaktion eingehen^{54b)}, wobei Dianionen der Diphenylcyclooctatetraene erhalten würden. Einen Hinweis hierauf lieferte die Oxidation des Kristallisats mit CdCl_2 : neben COT und ϕCOT im Verhältnis 1:2,5 wurden auch geringe Mengen zweier

isomerer Kohlenwasserstoffe erhalten, die das richtige - massen-spektrometrisch bestimmte - Molekulargewicht für zweifach phenyl-substituierte Cyclooctatetraene besitzen. Oxidierte man einen entsprechenden Reaktionsansatz, ohne die gebildeten Dianionen zu isolieren, so erhielt man neben 1,8 % der Isomeren des Diphenylcyclooctatetraens sowie 19,1 % COT eine 59,9 %ige Ausbeute an Phenylcyclooctatetraen, während keine nennenswerte Mengen von Biphenyl nachgewiesen werden konnten. Hierdurch ist eine ebenfalls denkbare Bildung des COT-Dianions durch Oxidation von Phenyl-lithium auszuschließen^{54a)}.



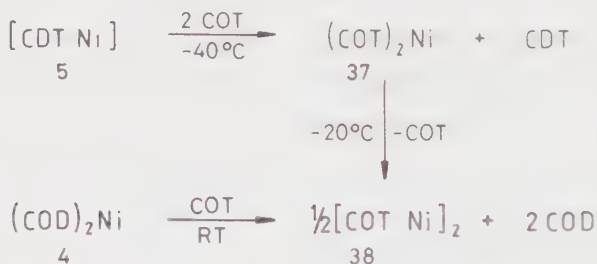
Auf der Basis der beiden Teilschritte - Reaktion von COT mit 2 Äquivalenten $\phi\text{Li}\cdot\text{TMED}$ und Oxidation mit CdCl_2 - ließ sich ϕCOT nun leicht in präparativem Maßstab gewinnen⁺⁾ .

5. Ni(O)-Komplexe des Phenylcyclooctatetraens

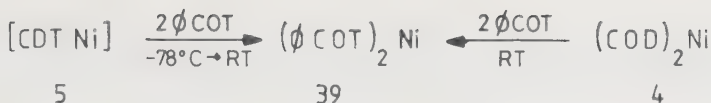
Die leichte Zugänglichkeit des Phenylcyclooctatetraens erweckte das Interesse an der Überprüfung seiner Ligandeneigenschaften gegenüber Übergangsmetallatomen. Prinzipiell stehen in diesem Fall sowohl die COT-Ringdoppelbindungen als auch der Phenylring zur

⁺⁾ Zur Darstellung von ϕCOT aus Brombenzol vgl. R. Huisgen und Mitarbeiter⁵⁶⁾.

Komplexierung zur Verfügung, was z.B. den Aufbau mehrkerniger Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen ermöglichen könnte. Im Rahmen meiner Arbeit sollten nun zunächst Ni(O)-Komplexe mit ØCOT dargestellt werden. Zur ihrer Synthese orientierte ich mich an den schon bekannten Verfahren⁴⁾ zu Herstellung der Nickelkomplexe des unsubstituierten Cyclooctatetraens, die an dieser Stelle kurz diskutiert werden sollen. [CDT_{Ni}] (5) liefert mit überschüssigem Cyclooctatetraen bei -40°C zunächst ein vergleichsweise instabiles (COT)₂Ni (37), welches schon bei -20°C unter Abspaltung von COT in das laut Röntgenstrukturanalyse⁵⁷⁾ dimere, sandwichartig aufgebaute [COTNi]₂ (38) übergeht. Dieser zweikernige COT-Komplex kann auch durch Reaktion von (COD)₂Ni (4) mit überschüssigem COT bei Raumtemperatur erhalten werden.



Umsetzungen eines Überschusses an Phenylcyclooctatetraen mit (COD)₂Ni (4) bei Raumtemperatur ergaben nun - ebenso wie entsprechende Umsetzungen mit [CDT_{Ni}] (5) bei tiefen Temperaturen - unter quantitativer Freisetzung der an Ni gebundenen Liganden ein feinkristallines, orangefarbenes (ØCOT)₂Ni (39) in Ausbeuten zwischen 75 und 90 %.



Spektroskopische Untersuchungen des neuen Ni-Komplexes lieferten nur geringe Hinweise auf die vorliegenden Bindungsverhältnisse. Das IR-Spektrum von (39) enthält eine Schwingungsbande bei $\nu' = 1620 \text{ cm}^{-1}$, die freien C=C-Doppelbindungen zugeordnet werden kann. Die temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren sind relativ komplex und weisen auf eine Dissoziation der Verbindung in Lösung unter Freisetzung von ϕCOT hin. Analoge Aussagen lieferte eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ($\text{MG}_{\text{gef.}} = 216\text{--}223$; $\text{MG}_{\text{ber.}} = 419$). (39) zersetzt sich unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Analyse. Sein genauer Aufbau konnte schließlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 1)^{5b)}.

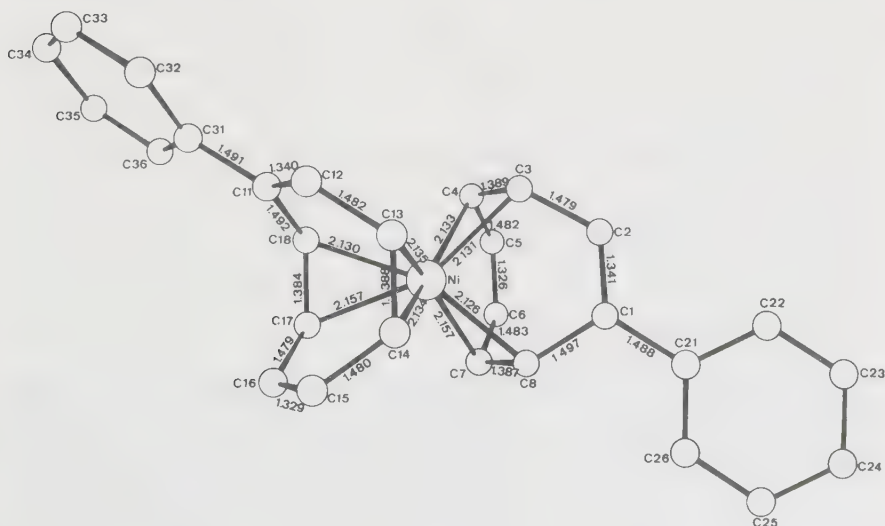
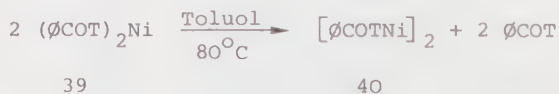


Abb. 1: Röntgenstruktur des $(\phi\text{COT})_2\text{Ni}$ (39)

Der Ni-Komplex ähnelt in seiner Struktur dem $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (4)⁴⁾, d.h. das Ni-Atom ist wie in (4) tetraedrisch koordiniert und bindet jeweils zwei unsubstituierte Doppelbindungen eines in Wannenform vorliegenden Phenylcyclooctatetraens. Die beiden Phenylgruppen liegen praktisch in der Ebene der unkomplexierten Ringdoppelbindungen; die zwischen C_2 und C_1 bzw. C_1 und C_{21} beobachteten Abstände sind mit dem Vorliegen eines delokalisierten mesomeriestabilisierten Doppelbindungssystems vereinbar.

Meines Wissens ist (39) der erste einkernige COT-Komplex, bei dem eine Komplexierung des COT-Moleküls in Wannenform eindeutig durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde. Ein analoger Aufbau ist für das labile $(\text{COT})_2\text{Ni}$ (37) anzunehmen.

Erwärmte man eine aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$ hergestellte Lösung von (39) in Toluol auf 80°C , so ließ sich nach dem Abkühlen eine schwarze, kristalline Verbindung (40) in einer Ausbeute von 41,7 % isolieren, deren Metallwert auf das Vorliegen eines 1:1-Komplexes von Nickel und Phenylcyclooctatetraen hinwies.



(40) zerfiel bei der massenspektrometrischen Analyse; die erhaltenen Massenspektren entsprechen im wesentlichen denen des Phenylcyclooctatetraens. Das IR-Spektrum der Verbindung enthält keine Absorptionen im Bereich von 1600 bis 2000 cm^{-1} , was auf eine

Komplexierung sämtlicher Achtringdoppelbindungen an Ni hindeutet. Die von (40) gelieferten komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren waren bisher nicht eindeutig zu interpretieren. Der Aufbau der neuen Verbindung wurde deshalb schließlich ebenfalls durch eine Röntgenstrukturanalyse⁵⁸⁾ geklärt.

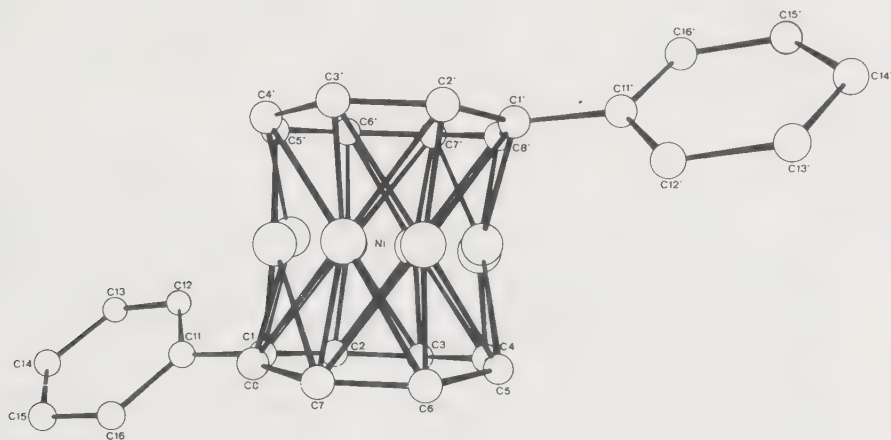


Abb. 2: Röntgenstruktur des $[\text{COTNi}]_2$ (40)

Wie der Abbildung 2 entnommen werden kann, ist der Komplex dimer und besitzt einen dem $[\text{COTNi}]_2$ (38)⁵⁷⁾ analogen Aufbau. Ebenso wie in (38) wurden 2 Nickelatome derart von 2 COT-Ringen gebunden, daß eine sandwichartige Anordnung entsteht. Aufgrund struktureller Unordnung kann jedoch keine genaue Position für die beiden Metallatome angegeben werden. Die beiden Phenylgruppen nehmen den größtmöglichen Abstand voneinander ein und sind jeweils um 41° aus der Ebene der COT-Ringe herausgedreht, wodurch Mesomerieeffekte merklich herabgesetzt werden sollten.

Aus der Mutterlauge von (40) kristallisierten nach längerem Stehen orangefarbene Kristalle des 2:1-Komplexes (39) aus, die in 39 %iger Ausbeute isoliert werden konnten. Offensichtlich ist also (39) - bezüglich einer Umwandlung in den 1:1-Komplex - wesentlich stabiler als $(\text{COT})_2\text{Ni}$ (37), das selbst in Substanz bei Raumtemperatur in $[\text{COTNi}]_2$ (38) übergeht⁴⁾. Möglicherweise ist diese erhöhte Stabilität von (39) auf die Mesomerieeffekte der Phenylsubstituenten zurückzuführen.

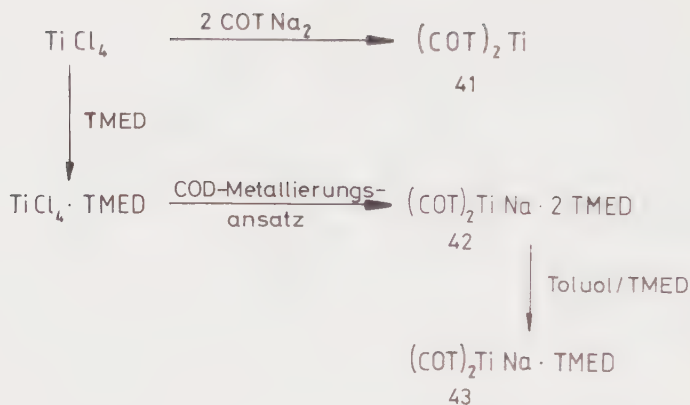
6. Zur Synthese von Cyclooctatetraen-Übergangsmetallkomplexen aus COD-1,5. Darstellung und Charakterisierung von Bis-(cyclooctatetraen)titan-Natriumkomplexen

Wie schon in der Einleitung erwähnt, lassen sich Übergangsmetall-COT-Komplexe nach einem allgemein anwendbaren Verfahren^{16,17)} durch Reaktion von Alkalimetallcyclooctatetraeniden mit Übergangsmetallhalogeniden darstellen. Es war nun im Zusammenhang mit der Synthese des Cyclooctatetraens aus COD-1,5 von Interesse zu überprüfen, ob sich COT-Komplexe auch direkt durch Reaktion der COD-Metallierungsprodukte mit Übergangsmetallhalogeniden erhalten lassen. Eine gewisse Komplikation der Verhältnisse war hier allerdings von vornherein durch die Anwesenheit von Natriumhydrid und metallischem Natrium neben $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ zu erwarten. Zur Überprüfung wählte ich die Umsetzung mit TiCl_4 , welches mit zwei Äquivalenten COTNa_2 in glatter Reaktion ein Bis(cyclooctatetraen)-titan (41) liefert^{16,59)}.



Abb. 3: Röntgenstruktur von $(\text{COT})_2\text{Ti}$

In diesem Fall wurde TiCl_4 zunächst in ein TMED-Addukt überführt und anschließend in stöchiometrischem Verhältnis ($\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMED} : \text{COD-1,5} = 1:2$) einem COD-1,5-Metallierungsansatz portionsweise zugesetzt. Nach längerer Reaktionszeit bei 50°C war aber in der Reaktionsmischung immer noch die Anwesenheit größerer Mengen an unumgesetztem $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ zu erkennen. Der Zusatz einer weiteren, dem überschüssigen Natriummetall in etwa äquivalenten Menge an $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMED}$ ermöglichte dann die Isolierung einer gelbbraunen, kristallinen Verbindung in 41 %iger Ausbeute, die nach den Ergebnissen der Elementaranalyse als ein $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot 2 \text{ TMED}$ (42) zu formulieren ist.



Nach dem Umkristallisieren von (42) aus einer Toluol/TMED-Mischung erhielt ich gelbbraune Kristallnadeln, die nur noch ein TMED pro Natrium enthielten und aufgrund ihrer Analysenwerte als $(\text{COT})_2\text{-TiNa}\cdot\text{TMED}$ (43) zu bezeichnen sind. (43) besitzt nach der Bestimmung des Paramagnetismus auf der magnetischen Waage ($\mu = 1,13\mu_B$) ein ungepaartes Elektron.

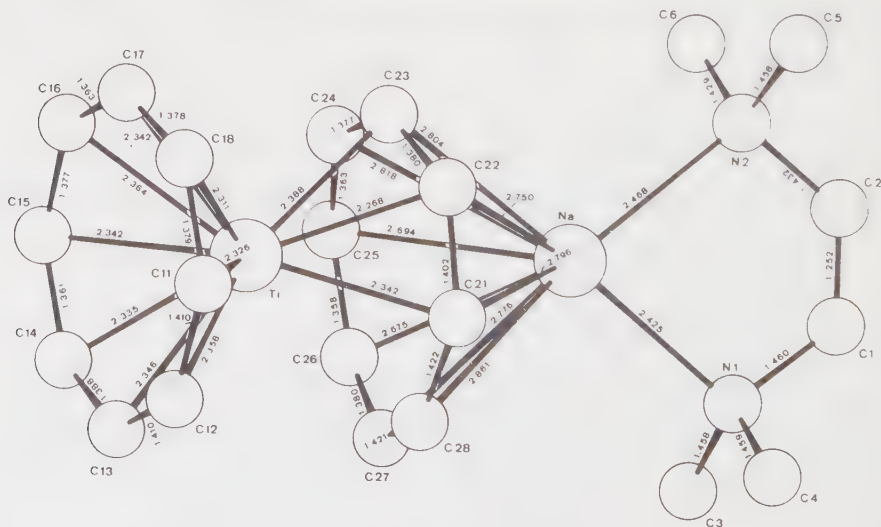


Abb. 4: Röntgenstruktur von $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot \text{TMED}$ (43)

Wie die Röntgenstrukturanalyse⁵⁹⁾ (Abb. 4) zeigt, besteht das Molekül aus einem Kontaktionenpaar, das von einem $[(\text{COT})_2\text{Ti}]^-$ -Anion und dem TMED-koordinierten Na-Kation gebildet wird. Das Anion enthält zwei auf unterschiedliche Weise an das Ti-Atom gebundene COT-Ringe. Im planaren Ring 1 ($\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$) stehen alle Kohlenstoffatome mit Ti in bindender Wechselwirkung, in Ring 2 ($\text{C}_{11}\text{-C}_{28}$) hingegen nur 3 C-Atome (C_{21} , C_{22} und C_{23}), die quasi ein π -Allyl-System ausbilden. Das Natrium-Ion ist auf einer Seite von TMED koordiniert, die andere Seite ist an alle 8 C-Atome des COT-Ringes 2 gebunden, der entlang einer durch die Bindungen $\text{C}_{23}\text{-C}_{24}$ und $\text{C}_{27}\text{-C}_{28}$ verlaufende Achse um ca. 19° zum Natrium hin abgewinkelt ist.

Die Struktur eines recht ähnlichen Bimetallkomplexes der Zusammensetzung $(\text{COT})_2 \text{CeK} \cdot 2 \text{DG}$ (44) ist 1972 von K.O. Hodgson und K.N. Raymond⁶⁰⁾ aufgeklärt worden. Das in (44) vorliegende $[(\text{COT})_2\text{Ce}]^-$ -Anion enthält jedoch zwei mit jeweils allen 8 C-Atomen an Ce gebundene, vollständig eingeebnete COT-Ringe. Die Unterschiede der Strukturen lassen sich möglicherweise folgendermaßen erklären: Cer baut als elektropositives Lanthanidenmetall in Komplexen weitgehend ionische Bindungen auf, so daß die eingeebneten COT-Ringe in (44) praktisch als COT-Dianionen aufgefaßt werden können und der zentrische Aufbau vermutlich auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen ist^{61,62)}. Hingegen neigt das elektronegativere Titan vergleichsweise stärker zur Ausbildung von π -Bindungsanteilen in Komplexen. Würden nun sämtliche C-Atome der COT-Liganden in (43) von Ti koordiniert, so käme

es zu einem Überschreiten der stabilen Edelgaskonfiguration. Stattdessen liegt in (43) wie auch in (41) eine offensichtlich von Titan bevorzugte 16er-Elektronenschale vor.

Die beiden Na-Ti-Komplexe (42) und (43) liefern praktisch identische Infrarotspektren, so daß für (42) ein (43) ähnlicher molekularer Aufbau anzunehmen ist. Insbesondere zeigen die Spektren bezüglich der Bandenlage von charakteristischen COT-Schwingungen eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des $(\text{COT})_2\text{Ti}$ (41), was auf eine ähnliche Koordination der COT-Ringe an Titan in den drei Komplexen hinweist. Wahrscheinlich steht jedoch in (42) das mit 2 Molekülen TMED solvatisierte Na^+ -Ion nicht mehr mit allen 8 C-Atomen eines Cyclooctatetraenliganden in Wechselwirkung. In $\text{COT}_3\text{Cr}_2\text{Na} \cdot 2 \text{ DME}$ wird z.B. nur noch die Koordination von 5 C-Atomen des COT-Ringsystems an das durch 2 Moleküle DME komplexierte Na^+ -Ion beobachtet⁶³⁾.

Die Isolierung der Na-Ti-Verbindungen (42) und (43) zeigt, daß es prinzipiell möglich ist, COT-Übergangsmetallkomplexe aus den COD-1,5-Metallierungsansätzen zu gewinnen. In Anwesenheit des überschüssigen elementaren Natriums kommt es aber - zumindest im Falle des Titans - zu einer weiteren Reduktion unter Ausbildung von Bimetallverbindungen. Möglicherweise könnte hier durch Zusatz von überschüssigem COT vor der Umsetzung mit dem Metallhalogenid Abhilfe geschaffen werden. Ebenso ist - wie schon erwähnt wurde - die Isolierung des $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ aus den COD-Metallierungsansätzen möglich, welches als solches oder auch nach

der thermischen Spaltung in COTNa_2 und TMED zur Synthese der COT-Komplexe eingesetzt werden kann.

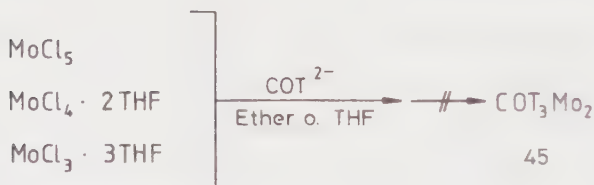
7. Zweikernige Cyclooctatetraen-Molybdänkomplexe

Zweikernige Cyclooctatetraenkomplexe der Zusammensetzung COT_3Mo_2 (45) und COT_3W_2 (46) sind schon seit 1966 bekannt¹⁶⁾. Ihre Darstellung kann durch Umsetzung von MoCl_5 bzw. WBr_5 mit COTNa_2 in Toluol unter Verwendung einer Glaskugelmühle erfolgen¹⁷⁾. Die hierbei erzielten Ausbeuten sind aber relativ gering, so daß eine eingehende Charakterisierung bisher noch ausstand. Im Rahmen des Studiums von zweikernigen Übergangsmetallkomplexen⁹⁾ sowie zum Vergleich mit an COT_3Cr_2 (47) durchgeführten Untersuchungen^{63,64)} war jedoch insbesondere eine chemische Charakterisierung dieser Mo- und W-Verbindungen von Interesse.

7.1. Synthesen von Tris(cyclooctatetraen)dimolybdän und Tris(cyclooctatetraen)diwolfram

Als möglicherweise geeignetes Reagenz zur Darstellung von (45) und (46) bot sich zunächst das in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut lösliche $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (27) an. Die Reaktion von MoCl_5 mit 2,5 Äquivalenten (27) in Benzol lieferte COT_3Mo_2 (45) aber nur in 7,4 %iger Ausbeute; daneben wurden größere Mengen an metallischem Molybdän erhalten. Ebenso wenig erwies sich die Umsetzung von MoCl_5 mit COTNa_2 oder COTK_2 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in etherischen Lösungsmitteln als zur

Darstellung von (45) geeignet. Auch entsprechende Versuche unter Verwendung von $\text{MoCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ oder $\text{MoCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ brachten keine besseren Ergebnisse. Ähnliche Resultate ergaben sich schließlich bei der Synthese des COT_3W_2 (46).

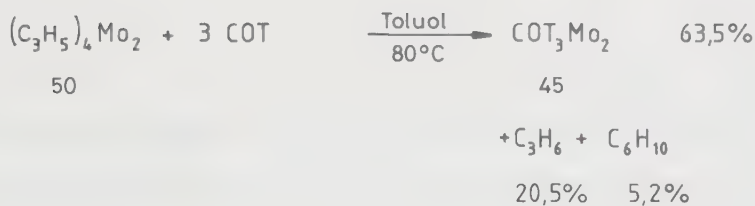


Jedoch sei an dieser Stelle etwas näher auf einen Versuch eingegangen, der eine Erklärung für das Mißlingen der angeführten Experimente liefert. Umsetzung von $\text{MoCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ mit 2 Äquivalenten COTK_2 und überschüssigem Cyclooctatetraen in THF bei -30°C in einer Glaskugelmühle⁶⁵⁾ ergab schließlich nach vorsichtiger Aufarbeitung eine rotbraune, feinkristalline Verbindung in 8,8 %iger Ausbeute, die nach den Ergebnissen der Elementaranalyse als $(\text{COT})_2\text{Mo} \cdot 1/2 \text{ THF}$ (48) zu formulieren ist.



Dieser einkernige COT-Komplex zersetzte sich relativ schnell in Lösung bei Raumtemperatur unter Freisetzung von Cyclooctatetraen, wobei jedoch kein (45) gebildet wurde. Hierauf werde ich später noch einmal zurückkommen.

Geht man nun einmal von der Annahme aus, daß aus den einkernigen Molybdänhalogeniden bevorzugt einkernige, instabile COT-Komplexe gebildet werden, so sind die geschilderten Schwierigkeiten bei der Darstellung von (45) verständlich. Es lag jetzt natürlich nahe, von vornherein zur Synthese eine zweikernige Ausgangsverbindung mit einer starken Metall-Metall-Wechselwirkung - die in Analogie zu COT_3Cr_2 (47)⁶⁴⁾ auch für (45) und (46) zu erwarten war - einzusetzen. Tatsächlich ließ sich durch Umsetzung des dimeren Molybdän(II)-acetats (49)⁶⁶⁾ mit COTK_2 und überschüssigem COT bei tiefen Temperaturen in THF kristallines, grünschwarzes COT_3Mo_2 (45) in 61 %iger Ausbeute gewinnen. Ebenso konnte (45) auch durch Umsetzung des zweikernigen Tetra(allyl)-dimolybdän (50)^{67,68)} mit überschüssigem COT bei 80°C in Toluol unter Verdrängung der komplexgebundenen Allylgruppen synthetisiert werden.



Hingegen wurde unter vergleichbaren Bedingungen aus dem einkernigen Tetra(allyl)molybdän⁶⁷⁾ nur verunreinigtes (45) in mäßigen Ausbeuten erhalten. In beiden Fällen ließen sich im übrigen geringe Mengen an Hexadien-1,5 bzw. Propen als organische Reaktionsprodukte nachweisen.

Im Falle der Synthese des COT_3W_2 (46) können ebenfalls gesteigerte Ausbeuten bei Verwendung zweikerniger Ausgangsverbindungen vermutet werden. Entsprechende Versuche stehen jedoch noch aus. (45) und (46) waren in Aromaten und THF mäßig löslich, hingegen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Diethylether weitgehend unlöslich.

7.2. Röntgenstruktur des Tris(cyclooctatetraen)dimolybdän

Der genaue molekulare Aufbau des COT_3Mo_2 konnte wiederum durch eine von C. Krüger und Y.-H. Tsay⁶⁹⁾ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden⁺⁾ . Er ist dem des COT_3Cr_2 ⁶⁴⁾ völlig analog (Abb. 5).

⁺⁾ F.A. Cotton et al.^{70b)} berichteten im Verlaufe meiner Arbeit ebenfalls über die Kristallstruktur von (45) sowie auch von COT_3W_2 (46).

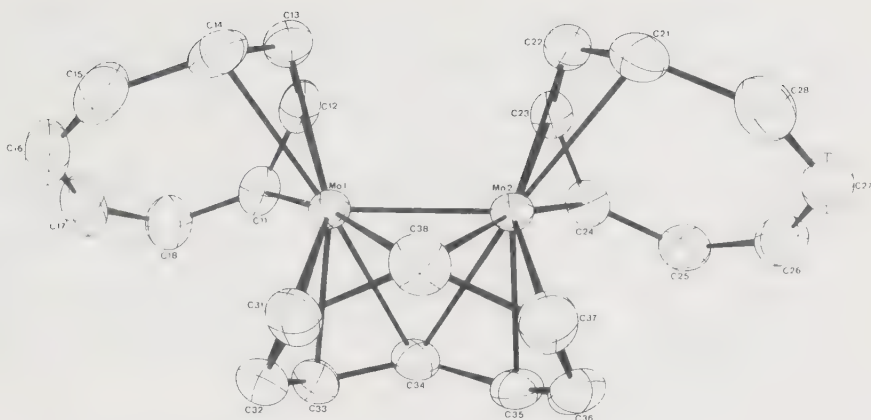


Abb. 5: Röntgenstruktur des COT_3Mo_2 (45)

Als wesentliches Merkmal enthält der Komplex zunächst zwei durch starke Wechselwirkungen miteinander verknüpfte Molybdänatome: der geringe Metall-Metall-Abstand von 2,30 Å spricht im Zusammenhang mit dem beobachteten Diamagnetismus für das Vorliegen einer Mo-Mo-Vierfachbindung^{67,70b}). Weiterhin liegen in (45) zwei unterschiedliche Arten von COT-Liganden vor: Ein COT-Ring überbrückt die beiden Metallatome, welche an je ein "Pentadienylfragment" dieses Ringes gebunden sind. C_{34} und C_{38} gehören hierbei den Molybdänatomen gemeinsam an. Die C_5 -Fragmente sind entlang C_{34} - C_{38} gegeneinander stark abgewinkelt.

Die beiden anderen, teilweise eingeebneten COT-Ringe sind an jeweils nur ein Molybdänatom η^4 -gebunden. Jeder dieser beiden Ringe ist entlang C_{11} - C_{14} bzw. C_{21} - C_{22} abgewinkelt und bildet somit

zwei Ebenen aus, die Winkel von 146° bzw. 149° einschließen. Die Größe dieses Winkels spiegelt vermutlich den Grad der Delokalisierung des Ring- π -Elektronensystems wieder⁶⁴⁾.

Die Röntgenstrukturanalyse des COT_3W_2 (46)⁷⁰⁾ beweist einen völlig analogen Aufbau auch der Wolfram-Verbindung, so daß mit den drei COT-Komplexen (45) - (47) der 6. Nebengruppe eine isostrukturelle Triade metallorganischer Verbindungen mit Metall-Metall-Vierfachbindung vorliegt.

7.3. Spektroskopische Charakterisierung von COT_3Mo_2 (45) und

COT_3W_2 (46)

^1H -NMR-Spektren:

Trotz des gleichen molekularen Aufbaus zeigen die drei Komplexe (45) - (47) jedoch bei Raumtemperatur qualitativ unterschiedliche 80-MHz- ^1H -NMR-Spektren, was in der Temperaturabhängigkeit der Signale des überbrückenden COT-Ringes begründet liegt (vgl. Abb. 6). Im Falle des COT_3Mo_2 (45) ist dieser bei Raumtemperatur schon so beweglich, daß nur ein Signal für sämtliche 8 Protonen bei $\delta = 4,89$ erhalten wird. Bei -80°C jedoch ist die Rotation des Ringes bezogen auf die NMR-Zeitskala eingefroren, und dementsprechend erhält man für die Protonensorten 1, 2 und 3 je drei Triplets bei $\delta = 6,07$, $\delta = 4,72$ und $\delta = 4,01$. Die Zuordnung beruht hierbei auf dem Integrationsverhältnis ($\textcircled{1} : \textcircled{2} : \textcircled{3} = 4 : 2 : 2$) und der für H_3 erwarteten stärkeren Abschirmung aufgrund der Wechselwirkung von C_{34} und C_{38} mit beiden Metallatomen.

Für COT_3W_2 (46) beobachtet man schon bei Raumtemperatur die für ein starres "Brücken-COT" erwarteten Signale. Die beiden Triplets für die Protonensorten 2 und 3 fallen hier jedoch zu einem Multi-plett zusammen. Bei $+100^\circ\text{C}$ sind die Signale gerade im Untergrund verschwunden; man befindet sich offensichtlich nahe der Koaleszenztemperatur.

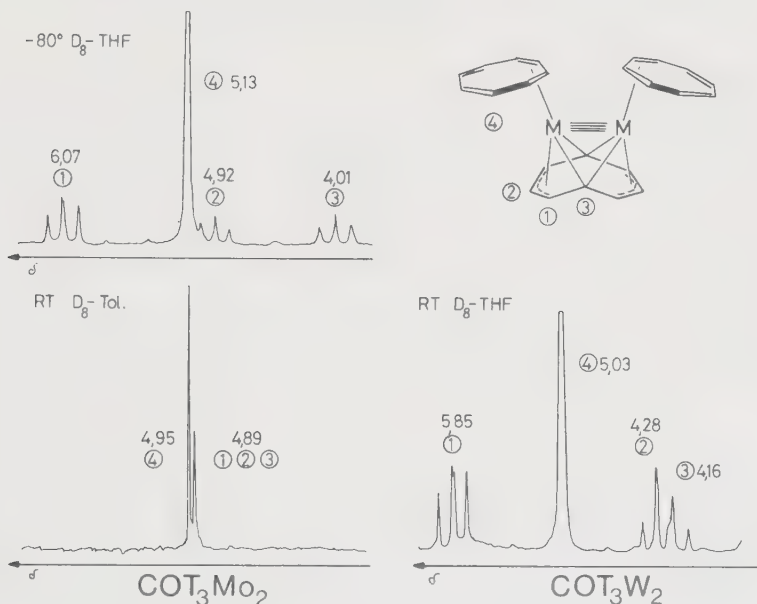


Abb. 6: 80-MHz- ^1H -NMR-Spektren von (45) und (46)

COT_3Cr_2 (47) nimmt bezüglich der Geschwindigkeit dieser Ringrotation eine Mittelstellung ein. Der Koaleszenzpunkt liegt hier nahe Raumtemperatur⁶³⁾.

Die beiden an jeweils ein Metallzentrum gebundenen COT-Liganden liefern im untersuchten Temperaturintervall nur ein Singulett für alle 16 Protonen, so daß in diesem Fall mit einer schnellen Rotation zu rechnen ist. Die gegenüber freiem COT ($\delta = 5,68$) beobachtete verstärkte Abschirmung der Kerne liefert keinen Hinweis auf einen Ringstromeffekt, wie er für einen ausgeprägten Dianionencharakter dieser teilweise eingegebenen Ringe zu erwarten wäre.

^{13}C -NMR-Spektren:

Die Rotation des überbrückenden Cyclooctatetraens läßt sich für (45) auch anhand der temperaturabhängigen ^{13}C -NMR-Spektren verfolgen. Bei -80°C in $\text{D}_8\text{-THF}$ erhält man die erwarteten 4 Signale für die C-Atome 1, 2, 3 und 4 (vgl. Abb. 6), während bei Raumtemperatur nur noch das Signal für die C-Atome 4 - d.h. für die beiden an je ein Metallatom gebundenen Ringe - beobachtet werden kann. Die Signale des überbrückenden Ringes sind jetzt im Untergrund verschwunden.

COT_3W_2 (47) liefert - wie auch im Falle des ^1H -NMR-Spektrums - bereits bei Raumtemperatur 4 Signale. Für die C-Atome 4 läßt sich eine Kopplung mit dem in 14,3 %iger natürlicher Häufigkeit vorkommenden W-Isotop der Masse 183 ($I = 1/2$) beobachten. Die in Tabelle 2 getroffene Zuordnung beruht wiederum auf den Signalintensitäten und der für C_3 aufgrund der Wechselwirkung mit zwei Metallen erwarteten erhöhten Abschirmung. Die Verschiebung sämtlicher Resonanzen nach höherem Feld gegenüber dem ^{13}C -NMR-Signal

für freies COT ($\delta = 132,6$) zeigt eindeutig, daß alle C-Atome mit den beiden Metallatomen in Wechselwirkung treten.

C (vgl. Abb.6)	Multipl.	COT ₃ Mo ₂ (45)			COT ₃ W ₂ (46)	
		δ (-80°C)	$^1J_{CH}$ (-80°C)	δ (+30°C)	δ (+30°C)	J ($^{103}W - ^{13}C$)
1	d	93,8	173 ± 2 Hz	—	92,9	
2	d	108,7		—	104,8	
3	d	61,1		—	46,0	
4	d	101,1	157 ± 1 Hz	101,5	100,3	2,7 Hz

Tabelle 7: ^{13}C -NMR-Daten für (45) und (46)

IR-Spektren:

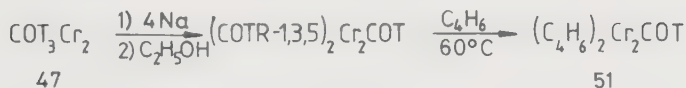
Die Infrarotspektren der drei Komplexe sind einander recht ähnlich. Sehr charakteristisch ist jeweils das Aufeinanderfolgen von 5 intensiven Banden im Bereich von $1540-1370\text{ cm}^{-1}$. In Anbetracht der Röntgenstrukturanalysen ist allerdings überraschend, daß keinerlei Absorptionen für die Valenzschwingungen freier C=C-Doppelbindungen beobachtet werden. Denkbar ist jedoch eine Erniedrigung entsprechender Schwingungsfrequenzen durch eine verstärkte Konjugation der π -Elektronen im unkomplexierten COT-Fragment mit dem komplexierten Butadienanteil^{63,64,71}.

7.4. Zur Reaktivität der zweikernigen Cyclooctatetraenkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram

Die zweikernigen Cyclooctatetraenkomplexe der 6. Nebengruppe sind sehr stabile metallorganische Verbindungen. Sie sind im kristallinen Zustand luftbeständig und besitzen eine außerordentlich hohe thermische Stabilität. Ihre Reaktivität gegenüber aciden Substanzen ist vergleichsweise gering: COT_3Cr_2 (47) wird z.B. bei Raumtemperatur nur langsam von Alkoholen protolysiert⁶³⁾; COT_3Mo_2 reagiert mit Essigsäure sogar erst bei erhöhter Temperatur. Diese Befunde weisen darauf hin, daß die beiden teilweise eingeebneten, η^4 -gebundenen COT-Ringe einen relativ geringen Dianionencharakter besitzen.

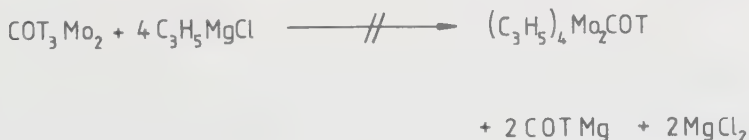
Eingehende, an (47) durchgeführte Untersuchungen⁶³⁾ zeigten ferner, daß eine Verdrängung der η^4 -gebundenen COT-Ringe nur durch starke Komplexbildner wie CO oder MSA bei höheren Temperaturen zu erzielen ist. Analoge Verhältnisse sind auch für COT_3Mo_2 (45) und COT_3W_2 (46) zu erwarten. Zum Studium des koordinationschemischen Verhaltens der in den Komplexen (45) und (46) enthaltenen Metall-Metall-Einheit - auch im Hinblick auf deren eventuelle katalytische Eigenschaften - war also zunächst eine Modifizierung der Verbindungen, z.B. durch Austausch der η^4 -gebundenen COT-Ringe gegen Allyl-Gruppen oder Butadienmoleküle notwendig. Entsprechende Versuche wurden in der Folge auf die besser zugängliche Molybdänverbindung beschränkt.

Im Falle des Cr-Komplexes gelang die Synthese eines $(C_4H_6)_2Cr_2COT$ (51) durch folgende Reaktionsschritte⁶³⁾:



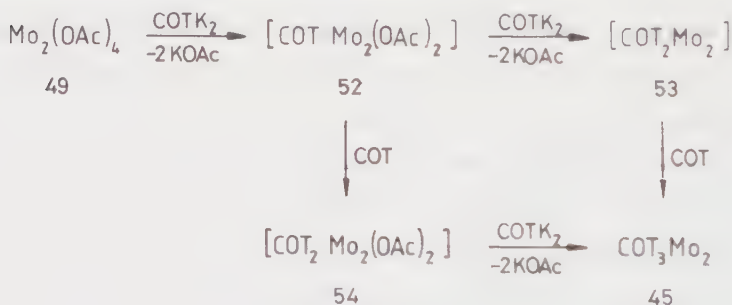
Die hierbei erzielten Ausbeuten waren jedoch nur gering, so daß für die erstrebten Austauschreaktionen an (45) andere Wege versucht werden sollten.

Ein derartiger Austausch war nun auch durch Reaktion von (45) mit Magnesium-Organen denkbar, wobei im Sinne einer doppelten Umsetzung das Magnesium-Salz des Cyclooctatetraens und die modifizierten zweikernigen Molybdänkomplexe gebildet werden könnten. Reaktionen von COT_3Mo_2 mit Allyl-Magnesiumchlorid oder Magnesium-Butadien⁷²⁾ ergaben jedoch nur amorphe oder teerartige Reaktionsprodukte mit wechselndem Metallgehalt, die nicht weiter untersucht wurden. Mit metallischem Magnesium in Gegenwart von Butadien fand keine Reaktion statt.



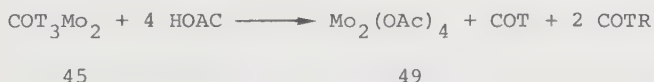
7.5. Versuche zur Darstellung von Cyclooctatetraendimolybdän-Acetatkomplexen: Synthese und Charakterisierung des Cyclooctatrienyldimolybdäntriacetats

Ein einfacher Zugang zu dem gewünschten Verbindungstyp sollte aber von einem Cyclooctatetraendimolybdän-Acetatkomplex ausgehend möglich sein, z.B. einem $\text{COTMo}_2(\text{OAc})_2$ (52). Dieser könnte als eine Zwischenstufe der Synthese des COT_3Mo_2 aus $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) angesehen werden, in deren Verlauf zunächst einmal das Auftreten folgender weiterer Zwischenstufen denkbar war:



Versuche zur Darstellung von (52), (53) und (54) aus $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) führten aber nicht zum Erfolg: Umsetzungen von (49) mit einem oder zwei Äquivalenten COTK_2 lieferten amorphe Reaktionsprodukte wechselnder Zusammensetzung bzw. führten zur teilweisen Rückgewinnung des Ausgangsmaterials. Reaktion von (49) mit einem Äquivalent COTK_2 in Gegenwart von überschüssigem COT ergab eine Mischung aus (49) und (45).

Ein weiterer Zugang zu dem gewünschten Cyclooctatetraen-Acetatkomplex (52) erschien jedoch durch Umsetzung von COT_3Mo_2 (45) mit Essigsäure möglich. Mit diesem Ziel wurde (45) zunächst mit zwei Äquivalenten Eisessig⁺) behandelt. Nach 72-stündiger Reaktionszeit in siedendem THF ließ sich aber wiederum nur eine Mischung aus (49) und (45) isolieren. Diese Umwandlung von (45) in (49) war auch praktisch quantitativ möglich. Reaktion von COT_3Mo_2 (45) mit einem großen Überschuß an Eisessig in siedendem THF führte nach 76 h Reaktionszeit zur Abscheidung gelber Kristallnadeln in 78,5 %iger Ausbeute, die als $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ identifiziert werden konnten. Legt man die folgende Reaktionsgleichung zugrunde, so ließ sich COT in 80 %iger, die COTR-Isomeren hingegen nur in 43 %iger Ausbeute im Filtrat nachweisen.

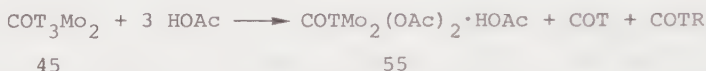


Der nach Umkondensieren des Filtrats verbleibende Rückstand enthielt vermutlich den in der Bilanz fehlenden Teil an Achtringen in Form von Oligomeren.

Unterbrach man die Protolyse des COT_3Mo_2 unter gleichen Bedingungen bereits nach einstündiger Reaktionszeit, so resultierte

⁺) Verwendet wurde eine Mischung aus Eisessig und Essigsäureanhydrid im Verhältnis 9:1, die sich z.B. bei der Darstellung des $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bewährt hat⁷³⁾.

ein rotbrauner, feinkristalliner Niederschlag in Ausbeuten von 60-73 %, dessen Zusammensetzung einem $\text{COTMo}_2(\text{OAc})_2 \cdot \text{HOAc}$ (55) entsprach. Im Filtrat ließen sich 55,0 % COT und 38,9 % der COTR-Isomeren nachweisen, wenn man folgende Reaktionsgleichung zugrunde legt:



Die neue Verbindung war diamagnetisch und in den üblichen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Gute Löslichkeit bestand hingegen in Pyridin, DMSO und HMPT. Die von Lösungen in D_6 -DMSO oder D_5 -Pyridin gelieferten ^1H -NMR-Spektren ermöglichten aber keine Strukturaussagen, da sie überwiegend breite, verschwommene Signale enthielten, die vermutlich auf Umlagerungs- oder Zersetzungsprodukte zurückzuführen sind (vgl. S. 60).

In Anlehnung an die bekannten Strukturen von $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ ⁶⁴⁾ (49) und COT_3Mo_2 (45) ist jedoch für den molekularen Aufbau des $\text{COTMo}_2(\text{OAc})_2 \cdot \text{HOAc}$ folgender Strukturvorschlag denkbar (Abb. 7):

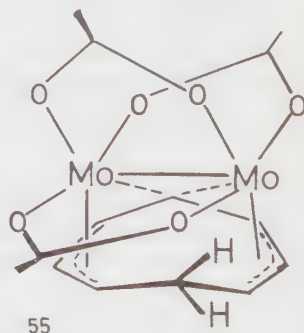
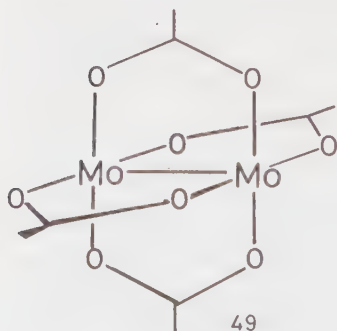


Abb. 7: Röntgenstruktur des $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ und Strukturvorschlag für $\text{COTMo}_2(\text{OAc})_2 \cdot \text{HOAc}$ (55)

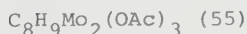
Ein drittes Molekül Essigsäure hätte sich demnach an das hypothetische $\text{COTMo}_2(\text{OAc})_2$ (52) unter Protonierung des Cyclooctatetraens und Ausbildung eines beide Metalle überbrückenden Cyclooctatrienyl-liganden angelagert. Gestützt wird dieser Strukturvorschlag durch das IR-Spektrum der Verbindung, in dem - verglichen mit den Spektren von (49) und (45) - insbesondere eine neue scharfe Bande bei $\nu' = 2850 \text{ cm}^{-1}$ vorkommt, die den C-H-Streckschwingungen einer Methylengruppe zugeordnet werden kann. Für ebenfalls denkbare Strukturen mit komplexgebundenen Essigsäuremolekülen oder Mo-H-Gruppierungen ergeben sich hingegen keinerlei Hinweise. (55) ist somit wahrscheinlich als $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ zu formulieren.

Auch das Resultat der massenspektroskopischen Analyse steht mit dieser Formulierung in Einklang. (55) zersetzte sich unter den Meßbedingungen, wobei unter anderem auch das Moleküllion des bisher nicht in Substanz faßbaren $\text{COTMo}_2(\text{OAc})_2$ (52) in geringer relativer Intensität beobachtet werden konnte (Tabelle 8).

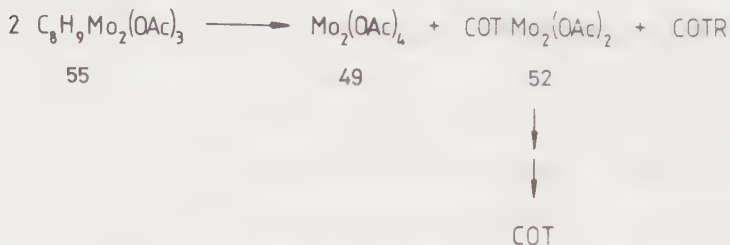
Verdampfungstemperatur: 220°C

<u>m/e</u>	<u>Ionen</u>
432	$\text{Mo}_2(\text{OAc})_4^+$
418	$\text{COTMo}_2(\text{OAc})_2^+$
106	COTR^+
104	COT^+

Tabelle 8: Charakteristische Massen aus dem Spektrum von

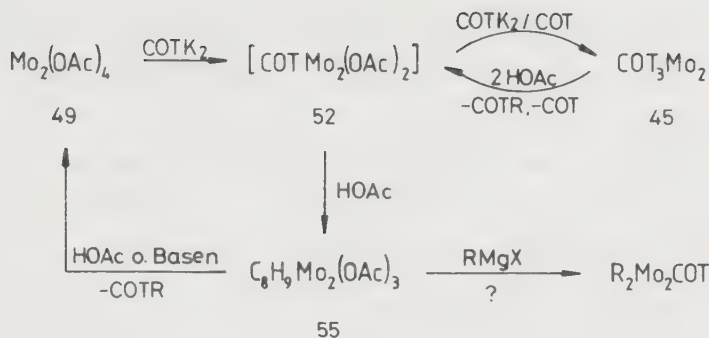


Diese Ergebnisse sprechen für eine Disproportionierung von (55) unter den Analysenbedingungen, die sich folgendermaßen formulieren läßt:



Versuche, $\text{COTMo}_2(\text{OAc})_2$ (52) durch Deprotonierung mit verschiedenen Basen aus $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ (55) zu erhalten, schlugen fehl. Mehrtägige Reaktion von (55) mit NaNH_2 in siedendem THF setzte nur geringe Mengen an NH_3 frei; Umsetzung mit n-Butyllithium in Ether führte zur Bildung $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ -haltiger Produkte. Reaktion mit einem Pyridin/Ether-Gemisch lieferte unter Freisetzung von COTR momentan kristallines $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) in 60,4 %iger Ausbeute.

Die bisher dargelegten Resultate lassen erkennen, daß (55) wohl als eine metastabile Verbindung zu bezeichnen ist, die unter geeigneten Bedingungen bevorzugt in $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) übergeht. Zusammenfassend möchte ich für die Darstellung des COT_3Mo_2 und dessen Umsetzung mit Eisessig folgendes Reaktionsschema vorschlagen, wenn auch ein Beweis für das jeweilige Durchlaufen der hypothetischen Zwischenstufe (52) nicht erbracht werden konnte.



Durch Umsetzung mit Magnesiumorganylen sollte nun überprüft werden, ob (55) als Ausgangsverbindung zur Darstellung der gewünschten Allyl- oder Butadien-COT-Komplexe verwendet werden kann.

7.6. $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ und Magnesiumorganyle

7.6.1. Umsetzung mit Allylmagnesiumchlorid

Die Reaktion des $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ (55) mit 3 Äquivalenten Allylmagnesiumchlorid in THF setzte schon bei -60°C ein. Während des langsamen Auftauens auf -10°C erhielt ich eine tiefgrüne Lösung, aus der schließlich nach Abtrennung der gebildeten Nebenprodukte grüne, nadelförmige Kristalle in 25,6 %iger Ausbeute gewonnen werden konnten. Elementaranalyse und Massenspektrum des isolierten Reaktionsproduktes ergaben jedoch eindeutig, daß das schon bekannte Tetra(allyl)dimolybdän (50) vorlag, welches erstmals W. Oberkirch⁶⁵⁾ neben Tetra(allyl)molybdän (56) aus MoCl_5 und Allylmagnesiumchlorid erhalten hatte.

7.6.2. Umsetzung mit $C_4H_6Mg \cdot 2 THF$ (57): Darstellung und Charakterisierung von $(C_4H_6)_2Mo_2COT$ und $(C_4H_6)Mo_2(COT)_2$

Abweichend von den bei der Umsetzung des $C_8H_9Mo_2(OAc)_3$ (55) mit C_3H_5MgCl beobachteten Verhältnissen bleibt im Falle der Reaktion von (55) mit dem Magnesium-Butadien (57)⁷²⁾ der Achtring im Reaktionsprodukt erhalten. Nach 24 h Reaktionszeit in THF bei +60°C erhielt ich aus (55), 3/2 Äquivalenten (57) und Butadien eine grünbraune Suspension, die nach Abtrennung der gebildeten Nebenprodukte, Einengen und Aufnehmen in Pentan eine tiefgrüne Lösung lieferte. Durch teilweises Abdestillieren des Lösungsmittels konnte nun in geringer Ausbeute ein feinkristalliner, grüner Niederschlag isoliert werden, der nach den Ergebnissen der massenspektrometrischen Analyse (Tab. 9) als eine Mischung aus Bis-(butadien)(cyclooctatetraen)dimolybdän (58) und (Butadien)bis-(cyclooctatetraen)dimolybdän (59) anzusprechen ist.

Verdampfungstemperaturen

170°C		210°C	
m/e	Ionen	m/e	Ionen
408	$(C_4H_6)_2Mo_2COT^+$	458	$C_4H_6Mo_2COT_2^+$
354	$C_4H_6Mo_2COT^+$	404	Mo_2COT^+
104	COT	354	$C_4H_6Mo_2COT^+$
54	C_4H_6	104	COT
		54	C_4H_6

Tabelle 9: Charakteristische Massen aus den Spektren von (58) und (59)

In Analogie zum molekularen Aufbau des $(\text{COT})_3\text{Mo}_2$ (45) waren nun für die beiden neuen Butadienkomplexe von vornherein die in Abbildung 8 wiedergegebenen Strukturen wahrscheinlich:



Abb. 8: Strukturvorschläge für Bis(butadien)(cyclooctatetraen)-dimolybdän (58) und (Butadien)bis(cyclooctatetraen)-dimolybdän (59)

Diese Strukturvorschläge werden durch ^1H -NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen gestützt.

^1H -NMR-Spektrum:

Lösungen des Reaktionsproduktes in C_6D_6 liefern Spektren, in denen zunächst drei scharfe Singulett bei $\delta = 5,03$, $5,08$ und $5,28$ auf-
fallen. Diese Resonanzen werden von den Protonen der in (58) und (59) komplexierten COT-Liganden hervorgerufen. Die in Abbildung 9 getroffene Zuordnung beruht auf den Integrationsverhältnissen der Signale (das Reaktionsprodukt enthält mehr 59 als 58). Weiterhin beobachtet man in $\text{D}_8\text{-THF}$ bei -80°C nur noch ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 5,03$, welches in Analogie zu den bei COT_3Mo_2

COT_3Mo_2 beobachteten Verhältnissen einem nur an ein Molybdänatom η^4 -gebundenen Cyclooctatetraen zuzuordnen ist. Die Rotationen der überbrückenden Ringe sind hier offensichtlich noch nicht soweit eingefroren, daß scharfe Signale beobachtet werden können.

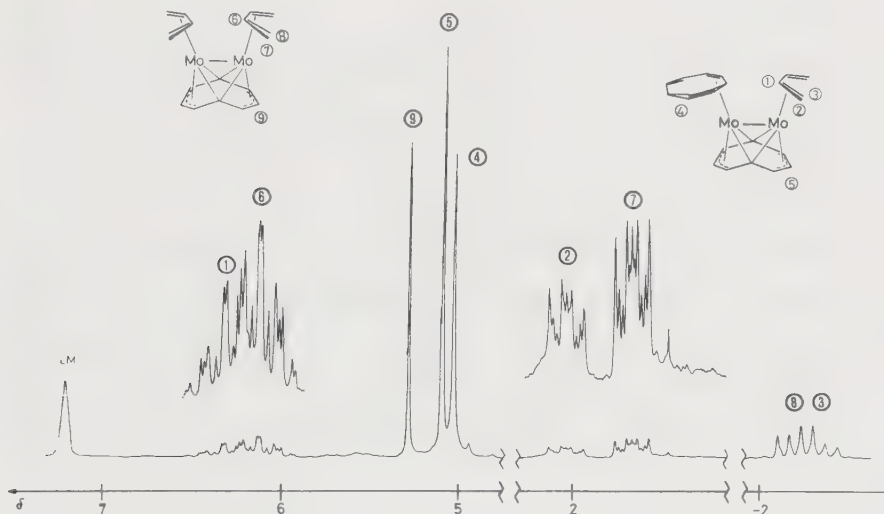


Abb. 9: 80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von (58) und (59) in C_6D_6 bei 30°C

Die in (58) und (59) enthaltenen C_4H_6 -Liganden liefern jeweils drei - zum Teil überlagerte - symmetrische Multipletts eines $\text{AA}',\text{MM}',\text{XX}'$ -Spinsystems, die für η^4 -gebundene, in s-cis-Konformation angeordnete Butadienmoleküle charakteristisch sind. Die Zuordnungen wurden hier wiederum aufgrund der Integrationsverhältnisse und in Anlehnung an die von $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3^{75)}$, $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$

(s. Seite 85) und insbesondere $(C_4H_6)_2Cr_2COT$ (51)⁺⁾ gelieferten Spektren getroffen. Eine Anordnung mit um 180° gedrehten Butadienmolekülen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

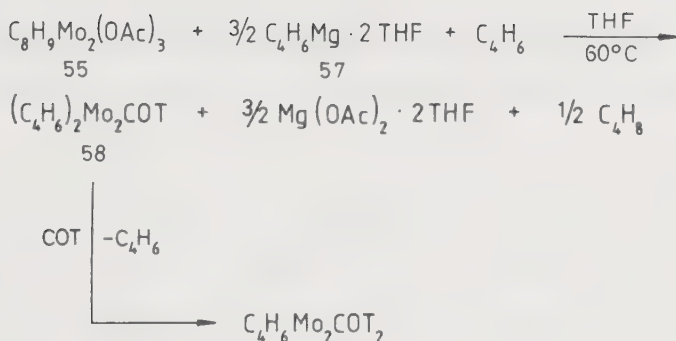
IR-Spektrum:

Im Infrarot-Spektrum des Reaktionsproduktes findet man zunächst wieder die charakteristischen Schwingungsbanden des komplexierten Cyclooctatetraens im Bereich von $1540-1400\text{ cm}^{-1}$, die entsprechend auch im Spektrum von COT_3Mo_2 (45) beobachtet werden. Die Absorptionen des komplexgebundenen Butadiens fallen z.T. mit diesen Banden zusammen. Im Spektrum von $(C_4H_6)_3Mo$ (s. Seite 82) findet man intensive Absorptionen bei 1490, 1440, 1215, 1060, 865 und 645 cm^{-1} . In Anlehnung hieran weisen die im Spektrum des Reaktionsproduktes enthaltenen Banden bei 1475, 1425, 1060, 855 und 645 cm^{-1} auf koordinierte Butadienmoleküle hin.

Wie kommt es nun zur Bildung von zwei verschiedenen Komplexen (58) und (59) unter den Reaktionsbedingungen? Die vergleichsweise geringe Ausbeute an Reaktionsprodukt läßt vermuten, daß im Verlauf der Umsetzung möglicherweise Zwischenstufen durchlaufen werden, die unter Freisetzung von Cyclooctatetraen zerfallen. Dieses könnte mit bereits gebildetem $(C_4H_6)_2Mo_2COT$ (58) unter Verdrängung von komplexgebundenem Butadien zu $C_4H_6Mo_2COT_2$ (59) abreagieren.

⁺⁾ Im 1H -NMR-Spektrum von (51) findet man folgende Signallagen⁶³⁾:

$$\delta_{COT} = 4,54; \delta_{H_6} = 7,17; \delta_{H_7} = 1,17; \delta_{H_8} = -2,80$$



Wie die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes zeigt, fielen die beiden Butadienkomplexe (58) und (59) jedoch nicht in reiner Form an, sondern enthielten wahrscheinlich noch ein $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{THF}$. Eine Trennung und weitergehende Reinigung der beiden Komplexe konnte bisher noch nicht erreicht werden.

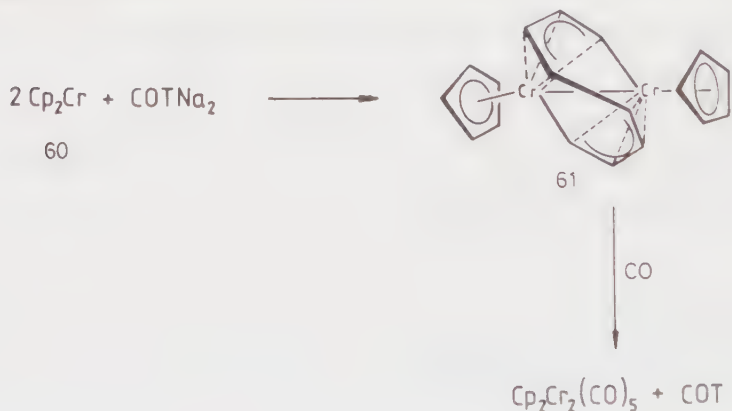
8. Zweikernige Cyclopentadienyl-Molybdän-Komplexe

Zum weiteren Studium des koordinationschemischen Verhaltens der Mo_2 -Einheit sollten nun auch zweikernige Cyclopentadienyl-Komplexe dargestellt werden. An dieser Stelle sei deshalb zunächst Bekanntes über Darstellung und Reaktivität bestimmter Cyclopentadienyl-Chrom- und -Molybdän-Komplexe vorangestellt.

Durch Umsetzung von Chromocen (60) mit dem Dinatriumsalz des Cyclooctatetraens konnte W. Geibel⁶³⁾ ein kristallines Produkt der Zusammensetzung $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{C}_8\text{H}_8$ (61) erhalten, das nach den

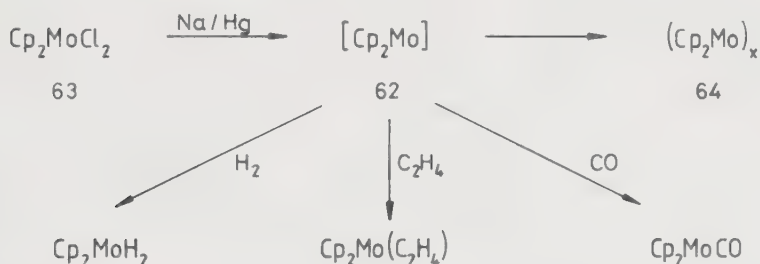
Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse⁷⁶⁾ nicht einen zwei Metallatome überbrückenden COT-Ring enthält, sondern eine C_8H_8 -Kette, die mit den endständigen C-Atomen an beide Cr-Atome σ - bzw. π -gebunden ist.

Mit CO lieferte (61) COT und $Cp_2Cr_2(CO)_5$; unter den Bedingungen der Verdrängungsreaktion kommt es also offensichtlich wieder zu einem Ringschluß der C_8H_8 -Kette. (61) hat somit Modellcharakter für die COT-Synthese aus Acetylen an zweikernigen Metallkomplexe-Katalysatoren^{9,76)}.

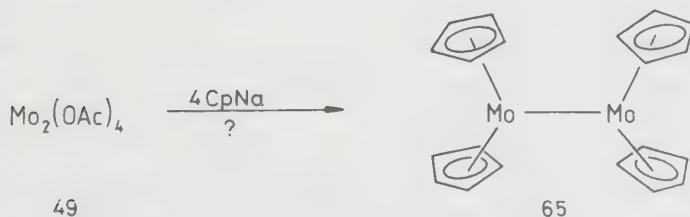


Eine analoge Reaktionsfolge ist jedoch im Falle des Molybdäns nicht ohne weiteres durchführbar, da ein definiertes, monomeres Molybdänocen (62) trotz intensiver Bemühungen mehrerer Arbeitskreise bis heute nicht isoliert werden konnte. Alle Versuche zu seiner Darstellung - wie auch der entsprechenden W-Verbindung - zeigen, daß es sich hierbei um ein hochreaktives, ungesättigtes Molekül handeln muß, dessen Reaktionsverhalten in gewisser Weise einem Carben ähnelt. Eingehende Untersuchungen von J.L. Thomas^{77,78)}

lassen z.B. vermuten, daß durch Reaktion von Cp_2MoCl_2 (63) mit Na/Hg intermediär ein monomeres Molybdänocen (62) durchlaufen wird, welches durch geeignete Liganden wie H_2 , CO und Ethylen abgefangen werden kann. Führt man die Reduktion von (63) in Abwesenheit eines Substrats durch, so erhält man ein nur schlecht charakterisiertes, oligomeres Molybdänocen (64).



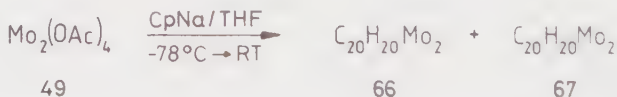
Die Existenz dieses oligomeren Molybdänocens ließ nun vermuten, daß durch Umsetzung von $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) mit 4 Äquivalenten CpNa ein definiertes, dimeres Molybdänocen (65) erhalten werden könnte, dessen Reaktionsbereitschaft gegenüber COTNa_2 dann zu überprüfen war.



8.1. Synthese und Charakterisierung der dimeren "Molybdänocen-

Isomeren" ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\mu\text{-}(\eta^1\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Mo}_2\text{H}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\mu\text{-}(\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Mo}_2\text{H}_2$

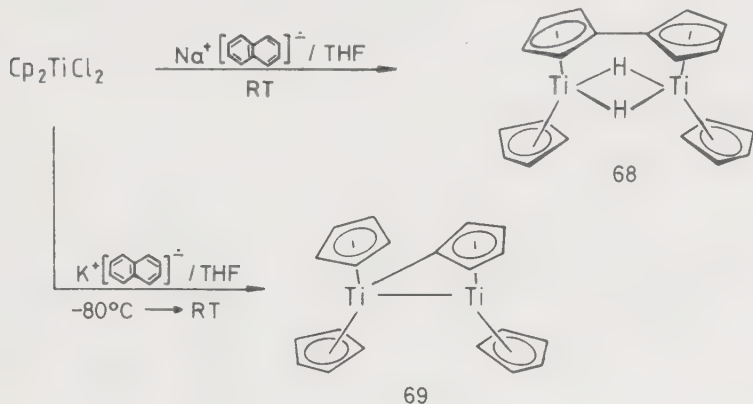
Eine Reaktion von $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) mit CpNa in THF trat bereits ab etwa -40°C ein. Beim langsamen Auftauen auf Raumtemperatur erhielt ich eine grünbraune Suspension, aus der nach Abtrennung des gebildeten NaOAc zwei durch unterschiedliche Löslichkeiten ausgezeichnete Verbindungen (66) und (67) isoliert werden konnten. Die Ergebnisse der Elementaranalysen deuteten auf das Vorliegen von Isomeren des Molybdänocens hin. (66) und (67) lieferten praktisch identische Massenspektren, die mit einem dimeren Aufbau der Verbindungen zu vereinbaren sind. Für das besser lösliche (67) ließ sich die dimere Natur auch durch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung bestätigen.



Die Infrarotspektren beider Isomere enthielten nun neben charakteristischen, durch komplexgebundene Cp-Ringe hervorgerufene Absorptionen auch breite Banden bei 1890 cm^{-1} (65) bzw. 1800 cm^{-1} (66), die den Streckschwingungen terminaler Mo-H-Gruppierungen zugeordnet werden können⁺⁾ . Diese Befunde ließen vermuten, daß

⁺⁾ Terminale M-H-Gruppierungen rufen gewöhnlich IR-Absorptionen im Bereich $2200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ hervor, während überbrückende M-H-M-Gruppierungen Banden bei geringeren Wellenzahlen zeigen^{63,79,80)}.

unter den Reaktionsbedingungen oxidative Additionen von C-H-Bindungen an die Metallzentren stattgefunden hatten, so daß mit dem Vorliegen überbrückender ($\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-Einheiten oder auch Fulvalenbrücken zu rechnen war, die z.B. in den beiden "Dimeren des Titanocens" (68) und (69) enthalten sind^{81,82}.



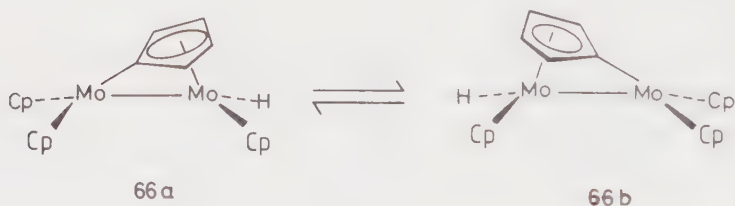
Diese Vermutungen werden durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

8.1.1. Kernresonanzspektroskopische Analyse von (66)

(66) lieferte in $\text{D}_8\text{-THF}$ bei Raumtemperatur (Abb. 10) zunächst ein scharfes Singulett bei $\delta = 4,61$, welches laut Integrationsverhältnis den Protonen zweier Cyclopentadienylringe zuzuordnen ist. Weiterhin erhält man bei $\delta = -11,76$ ein breites Signal, das von einem an Molybdän gebundenen Wasserstoffatom hervorgerufen wird. Damit wird gleichzeitig das Vorliegen einer überbrückenden ($\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$)-Gruppierung wahrscheinlich gemacht, der die beiden Multipletts bei $\delta = 4,36$ und $\delta = 4,02$ (je 2 H-Atome) zugeordnet

werden können. Die 5 Protonen des restlichen Cyclopentadienylringes liefern ein Doublett bei $\delta = 4,47$.

Legt man für die beiden Molybdänatome in (66) eine 18er-Elektronenschale sowie eine pseudotetraedrische Koordination zugrunde, so sind mit den IR- und ^1H -NMR-Spektren zwei Anordnungen a und b der Strukturelemente vereinbar, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten.



Die beobachteten Multiplizitäten der Protonen 3, 4 und 5 sowie die große Halbwertsbreite des H_6 -Signals (≈ 4 Hz) lassen sich dann durch eine Kopplung von H_6 mit H_3 , H_4 und H_5 über ein Metallzentrum hinweg erklären. Diese Kopplung wurde durch Doppelresonanzexperimente gesichert. Da bei RT insgesamt nur 6 chemisch nicht äquivalente Protonensorten beobachtet werden, ist mit einer schnellen gegenseitigen Umwandlung der beiden Enantiomeren (66a) und (66b) zu rechnen.

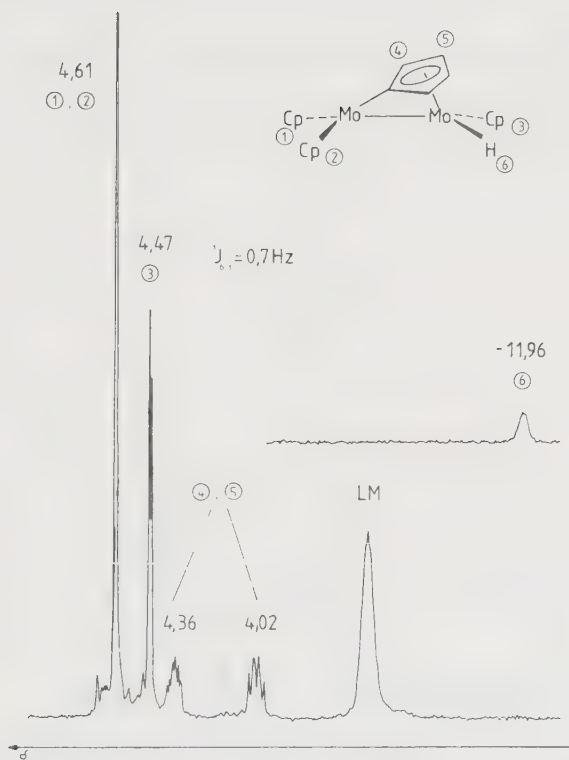


Abb. 10: 80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von (66) in D_8 -THF bei 30°C

Weitere Hinweise auf diese Äquilibrierung ergeben sich aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 11). Bei -100°C ist der Austausch bezogen auf die NMR-Zeitskala eingefroren. In D_8 -THF erhält man 8 Signale für die 8 nicht äquivalenten C-Atome der beiden Enantiomeren. Auffallend sind drei starke Absorptionen bei $\delta = 80,6$, $80,1$ und $78,4$,

die den 3 in (66) enthaltenen Cp-Ringen entsprechen. Die restlichen 5 Resonanzen bei $\delta = 178,4$, 100,5, 87,0, 75,8 und 70,6 kommen der überbrückenden C_5H_4 -Gruppierung zu. Das Signal bei $\delta = 178,4$ kann in Analogie zu den bei Metall-Aryl-Verbindungen beobachteten Verhältnissen⁺⁾ C-Atom 4 zugeordnet werden.

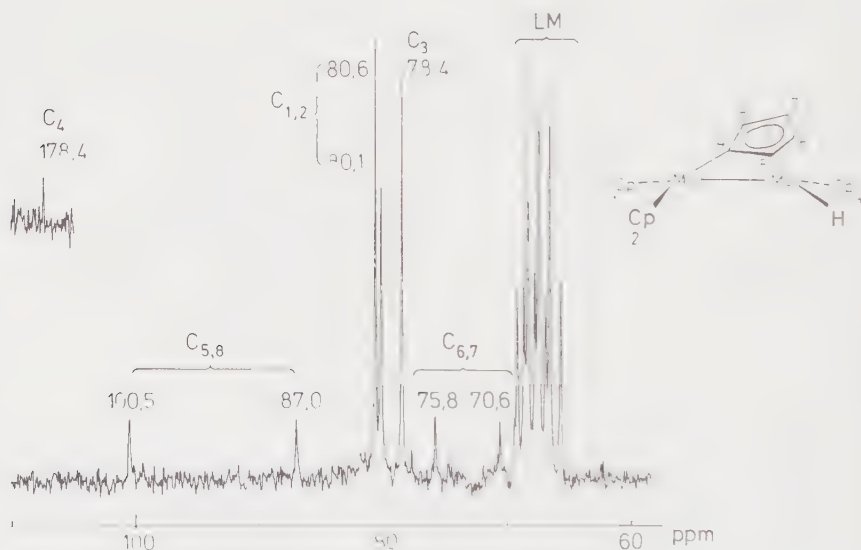


Abb. 11: ^{13}C -NMR-Spektrum von (66) in D_8 -THF bei -100°C

⁺⁾ Für $\mu-(\eta^1:\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})$ -Gruppierungen fehlt hier Vergleichsmaterial. Im Falle des $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ergibt sich z.B. eine chemische Verschiebung von $\delta_1 = 192,2$ ⁸³⁾.

Die restlichen in Abb. 11 getroffenen Zuordnungen⁺⁾ beruhen auf der Temperaturabhängigkeit des Spektrums. Für C_3 erhält man im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine Linie bei $\delta = 78,4$; bei -20°C lassen sich jedoch darüber hinaus nur noch 2 weitere Resonanzen identifizieren, die jeweils im Schwerpunkt der bei -100°C für C_1 und C_2 bzw. C_6 und C_7 beobachteten Signale liegen. Offensichtlich kommt es jetzt zum Austausch zwischen C_1 und C_2 , C_6 und C_7 sowie C_5 und C_8 , wobei jedoch im letzten Fall aufgrund des größeren Unterschieds der chemischen Verschiebungen noch keine gemittelte Linie im Spektrum zu beobachten ist.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen - insbesondere die im ^1H -NMR-Spektrum unter Austauschbedingungen beobachteten Kopplungen von H_3 , H_4 und H_5 mit dem hydridischen Wasserstoffatom - machen einen intramolekularen Platzwechsel von H_6 und Cp_3 wahrscheinlich.

8.1.2. Kernresonanzspektroskopische Analyse von (67)

Das $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mo}_2$ -Isomere (67) ergab wesentlich einfachere NMR-Spektren als (66), womit von vornherein eine höher symmetrische Struktur wahrscheinlich war. Im 80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 12) erkennt man zunächst ein breites Signal bei $\delta = -10,1$, das zwei hydridischen Wasserstoffatomen zukommt. Hiermit erhält man gleichzeitig Hinweise auf das Vorliegen von zwei C_5H_4 -Fragmenten. Die

⁺⁾ Die Zuordnungen $C_{5,8}$ und $C_{6,7}$ sind nicht eindeutig und können vertauscht werden.

beiden Triplets bei $\delta = 4,13$ und $3,64$ (Linienabstand = $2,2$ Hz) können je 4 chemisch äquivalenten Protonen zugeordnet werden, die diesen C_5H_4 -Fragmenten angehören und ein AA',BB'-Spin-System bilden. Schließlich liefert das Spektrum ein scharfes Singulett im charakteristischen Absorptionsbereich der Protonen π -gebundener Cp-Ringe bei $\delta = 4,50$, welches laut Integrationsverhältnis zwei C_5H_5 -Gruppierungen zukommt.

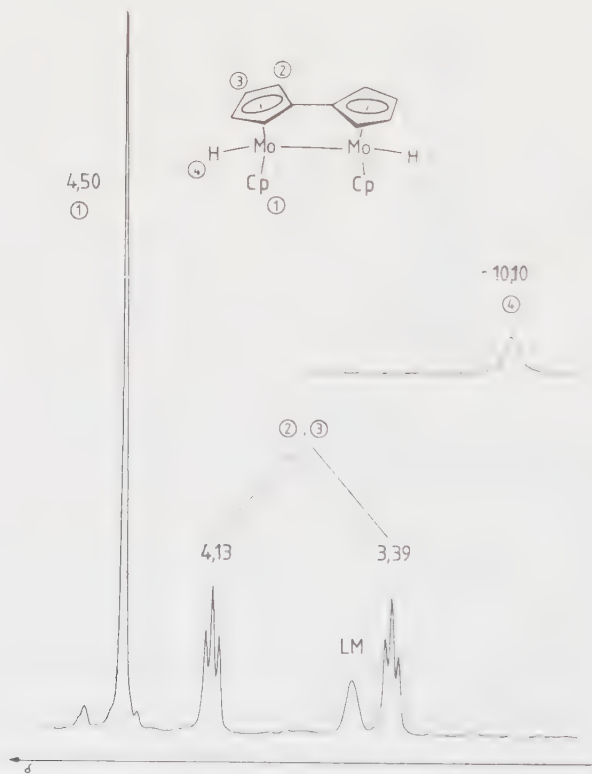
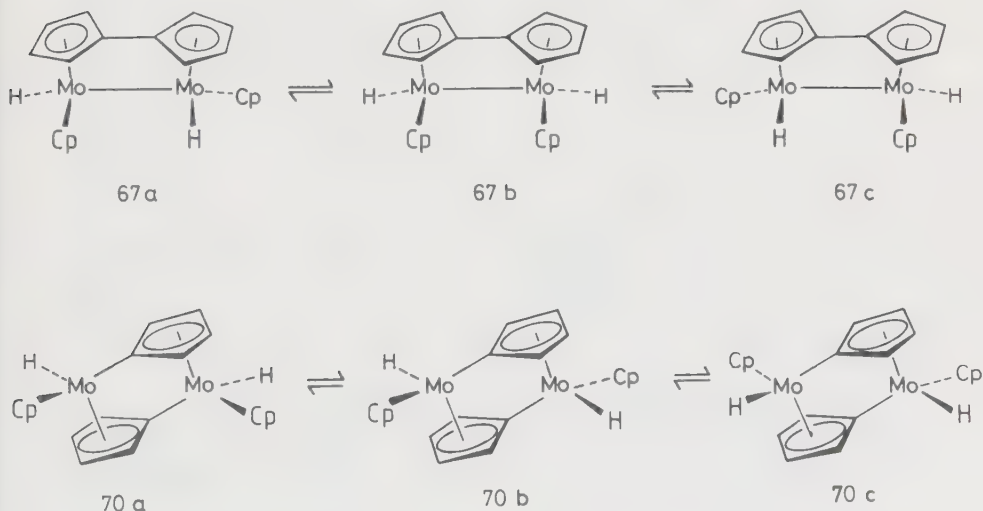


Abb. 12: 80-MHz- 1H -NMR-Spektrum von (67) in D_8 -THF bei $30^\circ C$

Nimmt man für die Molybdänatome wieder eine 18er-Elektronenschale sowie eine pseudotetraedrische Koordination an, so lassen sich mit den spektroskopischen Befunden zwei Strukturtypen (67) und (70) in Einklang bringen. Wegen des relativ einfachen 80-MHz- ^1H -NMR-Spektrums, das selbst bei -100°C keine prinzipielle Änderung erfährt, muß in beiden Fällen wieder mit schnellen Gleichgewichten zwischen den verschiedenen Stereoisomeren gerechnet werden:



Eine Entscheidung zwischen (67) und (70) gestattete das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 13). Hier beobachtet man vier Signale, dessen intensivstes bei $\delta = 77,7$ den 10 C-Atomen der beiden C_5H_5 -Ringe zukommt. Die restlichen drei Resonanzen werden durch die C_5H_4 -Fragmente hervorgerufen, wobei das Singulett bei $\delta = 81,55$ aufgrund der beobachteten Multiplizität und geringen Intensität C-Atom 1

zuzuordnen ist. Die beiden Absorptionen bei $\delta = 69,3$ und $\delta = 67,8$ sind somit den C-Atomen 2 und 3 zugehörig. Der nur geringe Unterschied der chemischen Verschiebung dieser Signale ($\Delta\delta = 1,5$) läßt nun den eindeutigen Schluß zu, daß nicht wie in (70) an Molybdän σ -gebundene C_5H_4 -Gruppierungen vorliegen, sondern eine beide Metallatome überbrückende Fulvaleneinheit⁸¹⁾.

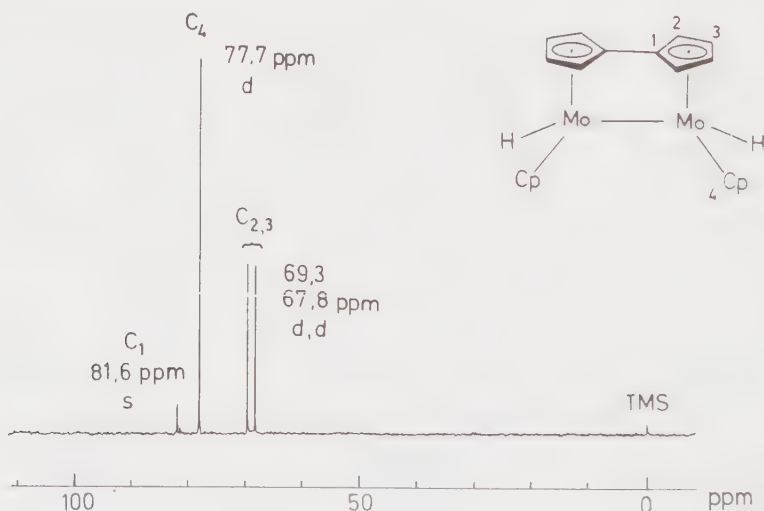


Abb. 13: ^{13}C -NMR-Spektrum von (67) in C_6D_6 bei $30^\circ C$

8.2. Zum Bildungsmechanismus der dimeren "Molybdänocene"

Wie lassen sich nun die vorliegenden Befunde erklären? Denkbar ist zunächst, daß bei der Reaktion des $Mo_2(OAc)_4$ (49) mit vier Äquivalenten $CpNa$ das gesuchte dimere Molybdänocen (65) entsteht, welches sich jedoch bei höherer Temperatur in die isolierten

Reaktionsprodukte (66) und (67) umlagert. Durch ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung in D_8 -THF konnte jedoch geklärt werden, daß schon nach geringem Umsatz bei -30°C größere Mengen des Monohydrids (66) vorliegen, während keine eindeutigen Hinweise für die Anwesenheit von (65) sprechen. Durch Umsetzung und Aufarbeitung unterhalb 0°C ließ sich gezielt das Monohydrid (66) - allerdings durch anhaftendes NaOAc verunreinigt - gewinnen, das demnach als erstes isolierbares Reaktionsprodukt anzusehen ist. (66) wandelte sich bei $+60^\circ\text{C}$ quantitativ in das Dihydrid (67) um, wie NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte. Hält man nun Lösungen des Monohydrids in D_8 -THF 30 h bei Raumtemperatur, so können im ^1H -NMR-Spektrum neben den Signalen von (66) und (67) weitere neue Resonanzen im Cyclopentadienylbereich sowie insbesondere zwei neue Signale im Bereich hydridischer Wasserstoffatome bei $\delta = -9,02$ und $\delta = -9,17$ beobachtet werden, die möglicherweise Zwischenstufen der Umwandlung $(66) \rightarrow (67)$ zuzuschreiben sind (Abb. 14). Hierbei könnte es sich um die Dihydride (70) handeln, deren Synthese durch Oxidation von Cp_2MoHLi (71) mit N_2O im Laufe meiner Arbeit von M.L.H. Green und Mitarbeitern⁸⁵⁾ beschrieben wurde. Wie die Autoren zeigen konnten, wandeln sich beide Isomeren in Toluol bei 50°C in (67) um⁺⁾ . Die Reaktionsfolge $(66) \rightarrow (70) \rightarrow (67)$ würde dann in detaillierter Form einen Weg zur Ausbildung von Fulvalenbrücken in Übergangsmetall-Cyclopentadienylkomplexen dokumentieren.

⁺⁾ Die Darstellung von (67) wurde in neuester Zeit auch von J.C. Smart und C.J. Curtis⁸⁴⁾ beschrieben.

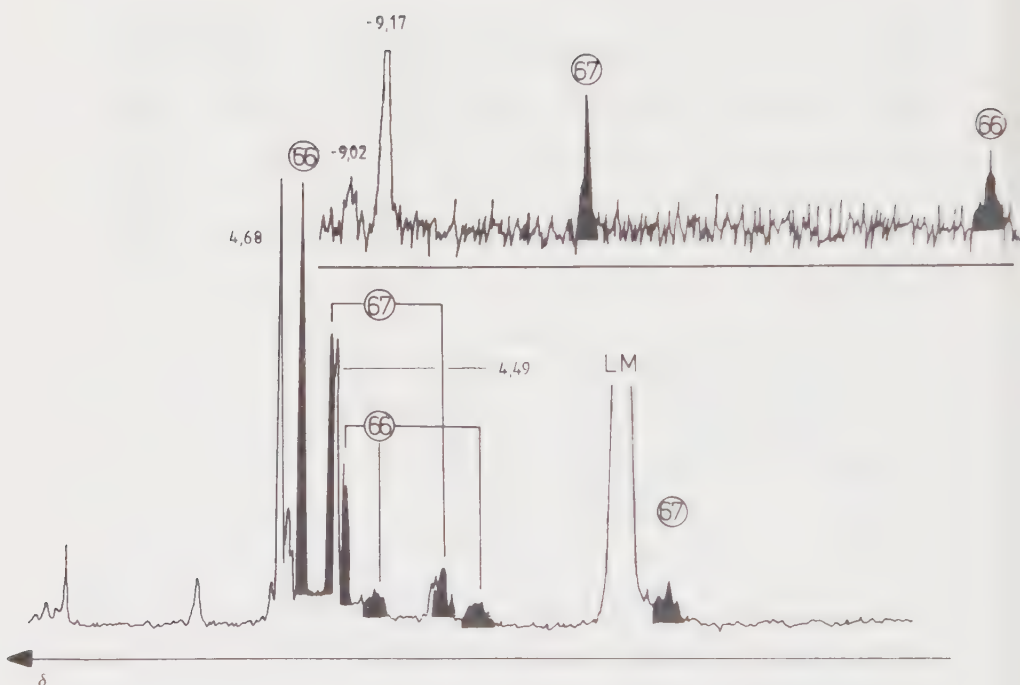
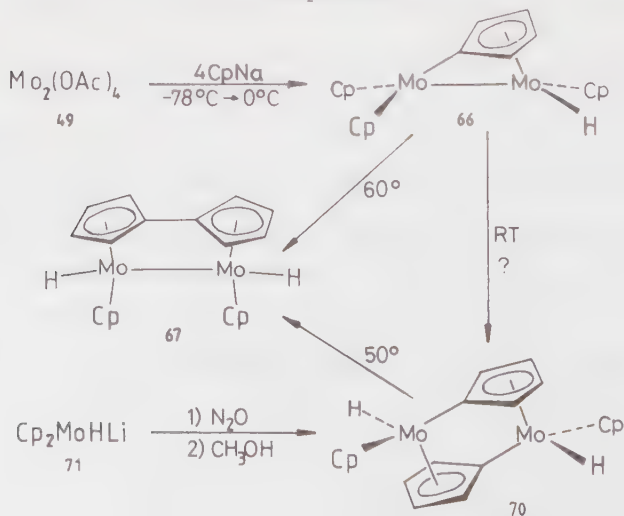
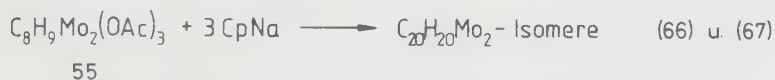


Abb. 14: $80\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung von (66) in $\text{D}_8\text{-THF}$ nach 30 h bei Raumtemperatur



8.3. Versuche zur Darstellung eines $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{C}_8\text{H}_8$

Von einer weiteren Umsetzung der Hydridkomplexe (66) und (67) mit COTNa_2 wurde vorerst abgesehen. Es erschien zweckmäßiger, durch Reaktion des $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ (55) mit drei Äquivalenten CpNa die Synthese einer dem $\text{Cp}_2\text{Cr}_2\text{C}_8\text{H}_8$ (61) entsprechenden Molybdänverbindung zu versuchen. Alle unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführten Experimente lieferten jedoch als einzige charakterisierbare Reaktionsprodukte die beiden $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mo}_2$ -Isomeren (66) und (67). Zum Beispiel ließ sich durch Zusammengeben der Komponenten in THF bei -78°C , langsames Auftauen auf RT und anschließende zügige Aufarbeitung das Monohydrid (66) in rund 30 %iger Ausbeute gewinnen. Zusätzlich fielen jeweils amorphe Nebenprodukte wechselnder Zusammensetzung an. Diese Ergebnisse lassen wiederum vermuten, daß zunächst unter dem Einfluß des basischen CpNa eine Umwandlung von (55) in $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) stattfindet, welches anschließend mit weiterem CpNa die Verbindungen (66) und (67) liefert. Die Synthese des $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{C}_8\text{H}_8$ ließ sich ebenso wenig durch Umsetzung von (49) mit 2 Äquivalenten CpNa und einem Äquivalent COTK_2 verwirklichen. Hier konnten nur amorphe oder glasartige Reaktionsprodukte mit wechselndem Metallgehalt isoliert werden, die nicht weiter untersucht wurden.



9. Einkernige Olefinkomplexe des Molybdäns

9.1. Darstellung und Charakterisierung von Tris(butadien)molybdän und Tris(butadien)wolfram

Bei den Versuchen zur Darstellung des COT_3Mo_2 (45) konnte ich in einem Fall ein $(\text{COT})_2\text{Mo} \cdot 1/2 \text{ THF}$ (48) isolieren, welches jedoch aufgrund seiner Labilität nur in geringer Ausbeute anfiel. Immerhin war dadurch gezeigt, daß neben dem zweikernigen COT_3Mo_2 (45) auch einkernige Cyclooctatetraen-Molybdänkomplexe existent sind. Als Prototyp einkerniger Molybdän-Olefinkomplexe überhaupt kann Tris(butadien)molybdän (72) angesehen werden, das 1974 ebenso wie Tris(butadien)wolfram (73) von P.S. Skell und Mitarbeitern⁸⁶⁾ durch Co-Kondensation der Metallatome mit Butadien dargestellt wurde. In einem typischen Experiment erhielten die Autoren etwa 200 mg Produkt in 50-60 %iger Ausbeute bezogen auf verdampftes Metall. Der genaue molekulare Aufbau des Molybdänkomplexes konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden⁸⁷⁾. Wie Abbildung 15 zeigt, sind die Butadienmoleküle mit beiden Doppelbindungen in s-cis-Konfiguration komplexiert, zeigen alle in die gleiche Richtung und koordinieren das Metallatom in trigonal-prismatischer Anordnung. Die $\text{C}_2\text{-C}_3$ -Bindung ist länger als im freien Butadien.

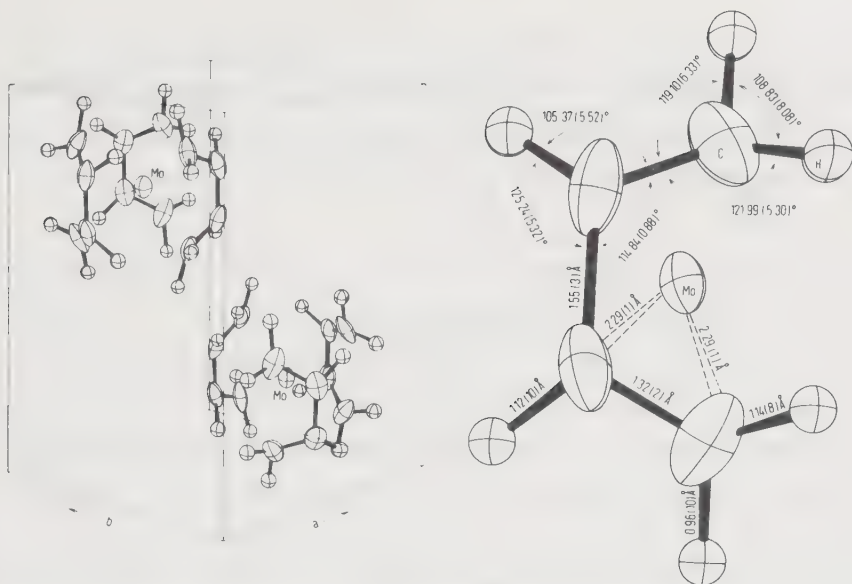


Abb. 15: Kristallstruktur von Tris(butadien)molybdän (72)⁸⁷⁾

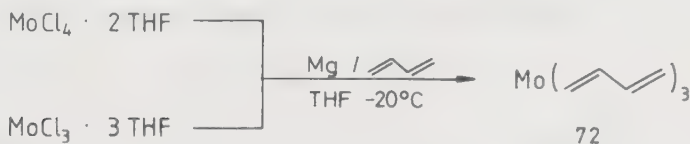
Bezüglich der Reaktivität von (72) und (73) wurde lediglich die Luftbeständigkeit der beiden Substanzen erwähnt. Diese schienen nun ideale Ausgangsverbindungen zum Studium der Chemie einkerniger Mo- und W-Olefinkomplexe - insbesondere auch zur Darstellung entsprechender COT-Komplexe - zu sein, zumal sie gemäß der Definition von G. Wilke⁵⁾ als Quelle für "nacktes" Molybdän bzw. Wolfram anzusprechen sind.

Zur Darstellung von (72) und (73) auf konventionellem chemischem Wege orientierte ich mich an Untersuchungen von J. Chatt und Mitarbeitern⁸⁸⁾ über die Synthese von Phosphan- und Distickstoff-Komplexen des nullwertigen Molybdäns, welche durch Reduktion von

$\text{MoCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ mittels Magnesium oder Natriumamalgam in Gegenwart der entsprechenden Liganden zugänglich sind. Als Ausgangsverbindung verwendete ich jedoch das wesentlich leichter herzustellende $\text{MoCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ ⁸⁹⁾.

Vorversuche ergaben, daß eine Reaktion zwischen dem Halogenid und Magnesium-Spänen in Butadien-THF-Mischungen schon bei -20°C eintritt. Beim langsamen Auftauen bis auf 0°C entstand eine klare, grünbraune Lösung, die jedoch bei RT viskos wurde. Offensichtlich tritt oberhalb 0°C eine Polymerisation des überschüssigen Butadiens ein. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile resultierte ein grauer, gummiartiger Rückstand, der bei der HV-Sublimation in geringen Ausbeuten einen gelben Feststoff lieferte. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Analysen zeigten eine befriedigende Übereinstimmung mit den von P.S. Skell und Mitarbeitern⁸⁶⁾ berichteten Werten, so daß das isolierte Reaktionsprodukt tatsächlich als das gesuchte Tris(butadien)molybdän (72) anzusehen war. In der Folge konnte nun durch systematische Variation der Versuchsbedingungen eine einfache Darstellungsmethode für (72) erarbeitet werden, die rund 15 g an Butadienkomplex pro Ansatz liefert. Die erzielte Ausbeute beträgt 26 % d.Th. Hierbei ist es wesentlich, die Umsetzung und den ersten Schritt der Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen durchzuführen, um die Bildung von Polybutadien zu vermeiden.

Bei Verwendung von $\text{MoCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ als Ausgangsmaterial stiegen die erzielten Ausbeuten auf ca. 50 % d.Th. an. Jedoch war das Verfahren zur Darstellung größerer Mengen an $\text{MoCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ nicht immer reproduzierbar, so daß in der Folge auf diesen Syntheseweg verzichtet wurde.



Die Darstellung des Tris(butadien)wolfram (73) war auf analogem Wege aus $\text{WCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ ⁹⁰⁾ in 8 %iger Ausbeute möglich.



Über die MS-, IR- und ^1H -NMR-Spektren der beiden Butadienkomplexe wurde schon kurz von P.S. Skell und Mitarbeitern⁸⁶⁾ berichtet.

^1H -NMR-Spektren:

Die 80-MHz- ^1H -NMR-Spektren von (72) und (73) lassen drei intensitätsgleiche Multipletts der Protonen eines AA',MM',XX'-Spin-Systems erkennen, wie sie für η^4 -gebundene, symmetrisch angeordnete Butadienmoleküle charakteristisch sind. Da jeweils nur 3 chemisch äquivalente Protonensorten beobachtet werden, resultiert die Äquivalenz aller komplexierten Butadienmoleküle.

^{13}C -NMR-Spektren:

In den ^{13}C -NMR-Spektren von (72) und (73) lassen sich jeweils

zwei Signale beobachten, was nur mit einer hochsymmetrischen Struktur der Verbindungen zu vereinbaren ist. Die beiden im Spektrum von $(C_4H_6)_3W$ (Abb. 16) neben den Hauptlinien erhaltenen Doubletts werden durch Kopplungen von ^{13}C mit dem Wolframisotop 183 hervorgerufen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen be- weisen, daß alle C-Atome am Metall komplexiert sind.

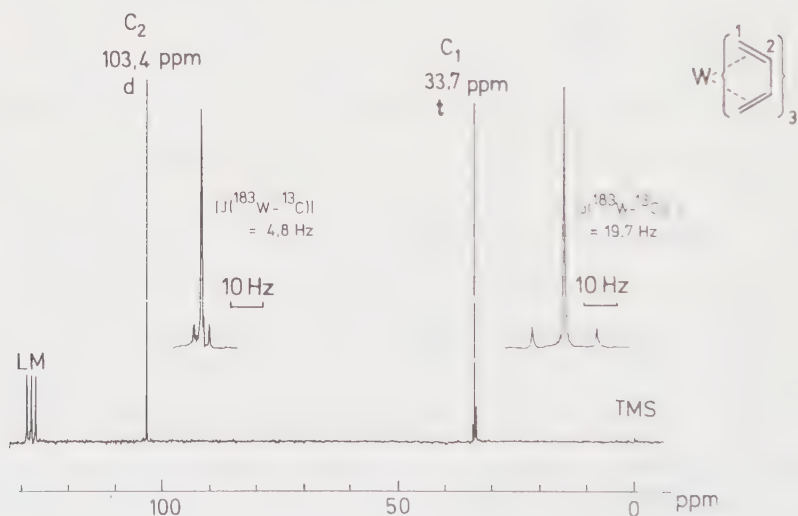


Abb. 16: ^{13}C -NMR-Spektrum von (73) in C_6D_6 bei $30^\circ C$

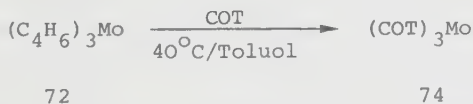
Da die IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von (72) und (73) große Ähnlichkeit untereinander aufweisen, ist auch für $(C_4H_6)_3W$ (73) der für $(C_4H_6)_3Mo$ (72) röntgenographisch nachgewiesene trigonal-prismatische Aufbau wahrscheinlich.

(72) und (73) sind in kristalliner Form - nicht jedoch in Lösung - luftbeständig und im Hochvakuum oberhalb 50°C sublimierbar. Im Falle von $(C_4H_6)_3Mo$ tritt hierbei jedoch auch ein teilweiser Zerfall ein. Beide Komplexe sind gut löslich in Aromaten und THF, nur mäßig löslich dagegen in Ether oder Pentan. Während Lösungen des Molybdänkomplexes bereits oberhalb 60°C zerfallen, ist der Wolframkomplex in Lösung noch bei 100°C stabil.

Beim Studium der Reaktivität der beiden Butadienverbindungen beschränkte ich mich zunächst auf den Molybdänkomplex; ähnliche Reaktionen sind jedoch auch für (73) zu erwarten.

9.2. Darstellung und Charakterisierung von Tris(cyclooctatetraen)-molybdän

Im Zusammenhang mit der Isolierung des $(COT)_2Mo \cdot 1/2 THF$ (48) war natürlich die Umsetzung des Tris(butadien)molybdäns (72) mit Cyclooctatetraen von besonderem Interesse. Lösungen von (72) in Toluol reagierten mit überschüssigem COT erst oberhalb Raumtemperatur. Bei 40°C erhielt ich eine tiefrote Lösung, aus der nach 24 h Reaktionszeit schwarze, metallisch glänzende, nadelförmige Kristalle ausfielen. Das Reaktionsprodukt ist laut Elementaranalyse ein Tris(cyclooctatetraen)molybdän (74).



Aus der Mutterlauge ließ sich weiteres kristallines (74) isolieren, die Gesamtausbeute betrug dann 32,7 % d.Th. bezogen auf umgesetzt (72).

Das IR-Spektrum des neuen Komplexes liefert charakteristische Banden für komplexiertes COT, ist aber zwischen 1600 und 2000 cm^{-1} frei von Absorptionen, so daß wie im Falle des COT_3Mo_2 keine Hinweise für das Vorliegen freier Doppelbindungen sprechen.

Lösungen von (74) in Benzol und insbesondere THF zersetzten sich ebenso wie entsprechende Lösungen von (48) unter Entfärbung und Abscheidung amorpher, brauner Niederschläge. Dieser Zerfall ließ sich kernresonanzspektroskopisch beobachten (Abb. 17). Wegen der geringen Löslichkeit von (74) bei RT gesättigte und sofort auf -80°C abgekühlte D_8 -THF-Lösungen zeigten neben einem scharfen Signal bei $\delta = 5,73$ für freies COT ein verbreitertes Singulett bei $\delta = 4,96$, welches an Molybdän komplexiertem Cyclooctatetraen zugeordnet werden kann. Dieses Singulett wird bei -40°C scharf, so daß mit schnellen Austauschprozessen zu rechnen ist. Nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur kann jedoch praktisch nur noch ein Signal für freies COT beobachtet werden; insbesondere liegen keinerlei Hinweise auf die Bildung von COT_3Mo_2 (45) vor. Die benzolischen Lösungen des Komplexes waren etwas stabiler. Im NMR-Spektrum einer C_6D_6 -Lösung von (74) bei RT erkennt man neben dem Signal für freies COT ($\delta = 5,68$) ein scharfes Singulett bei $\delta = 4,90$, das komplexgebundenem COT zukommt.

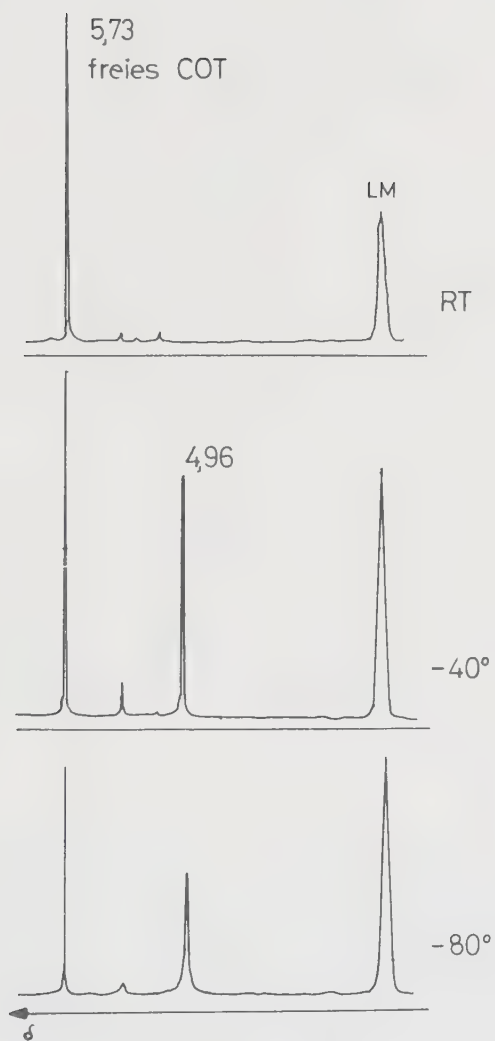
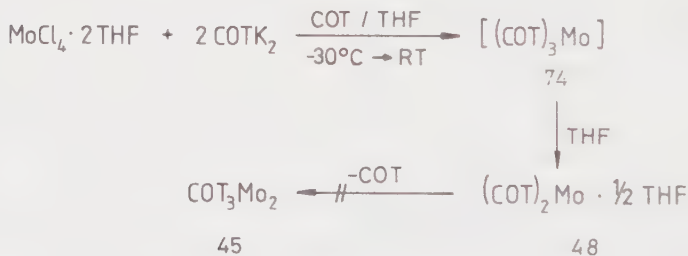


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektren von (74) in D_8 -THF

Dieses Spektrum entspricht - bis auf die fehlenden THF-Signale - völlig dem des $(\text{COT})_2\text{Mo} \cdot 1/2 \text{ THF}$ (48). Möglicherweise kann hieraus geschlossen werden, daß in beiden Fällen in Lösung dieselbe Spezies - z.B. ein $(\text{COT})_2\text{Mo}$ - neben freiem COT vorliegt. Darüber hinaus liegt es nahe, die Bildung von (48) bei der Reaktion von $\text{MoCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ mit COTK_2 und COT über das intermediäre Auftreten von (74) zu formulieren. Tatsächlich konnte bei der eigentlichen Umsetzung die Ausbildung größerer Mengen schwarzer Kristallnadeln beobachtet werden, die sich jedoch offensichtlich bei der anschließenden Extraktion mit THF zersetzten, so daß nach Zusatz von COT nur wenig (48) isoliert werden konnte.



Unter den Bedingungen der massenspektrometrischen Analyse von (74) trat ebenfalls eine Zersetzung ein, so daß im wesentlichen nur das Massenspektrum des Cyclooctatetraens beobachtet werden konnte. Über die Struktur des $(\text{COT})_3\text{Mo}$ können somit auf der Grundlage der spektroskopischen Befunde nur Vermutungen angestellt werden. In Analogie zu $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$ (72) und COT_3Mo_2 (45) ist jedoch ein trigonal-prismatischer Aufbau mit η^4 -gebundenen COT-Ringen wahrscheinlich (Abb. 18).

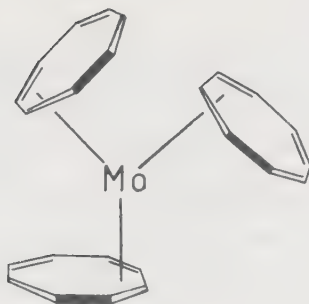


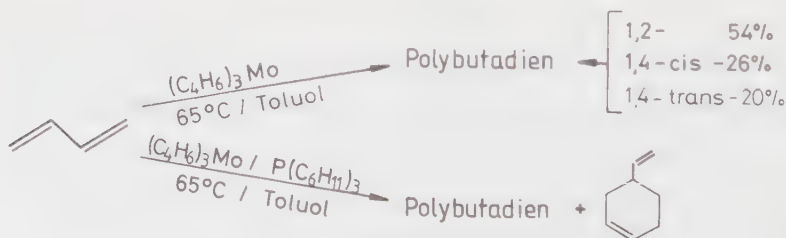
Abb. 18: Strukturvorschlag für COT_3Mo (74)

Die nur mäßigen Ausbeuten bei der Darstellung von (74) ließen nun vermuten, daß die Verdrängungsreaktion des $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$ mit COT zum Teil auf einer Zwischenstufe - z.B. einem $\text{COTMo}(\text{C}_4\text{H}_6)$ - stehenbleibt. Aus den Mutterlaugen konnte jedoch als einzige weitere, definierte Komponente nur ein Teil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden. Auch der Verbleib des verdrängten Butadiens blieb unklar. Gaschromatographisch ließen sich weder Butadien noch dessen Oligomere in den Mutterlaugen nachweisen. Etwas höhere Ausbeuten an (74) konnten allerdings durch Darstellung in reinem Cyclooctatetraen bei Raumtemperatur erzielt werden (39,7 % d.Th.).

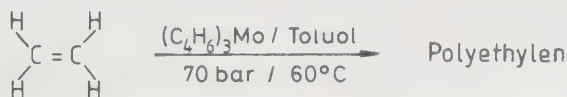
Die vergleichsweise geringe Stabilität des $(\text{COT})_3\text{Mo}$ läßt eine erhöhte Reaktivität gegenüber ungesättigten Kohlenwasserstoffen vermuten, jedoch wurden Experimente in dieser Richtung zurückgestellt, da zunächst das Verhalten des $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$ gegenüber einigen weiteren Substraten überprüft werden sollte.

9.3. Zur katalytischen Aktivität des Tris(butadien)molybdän gegenüber Butadien und Ethylen

Bewahrte man Ansätze zur Herstellung von $(C_4H_6)_3Mo$ vor der Aufarbeitung längere Zeit bei Raumtemperatur auf, so trat eine Polymerisation des überschüssigen Butadiens ein, die eine erfolgreiche Isolierung des Butadienkomplexes praktisch unmöglich machte. Im Zusammenhang mit dieser Beobachtung sollte nun das Verhalten des reinen $(C_4H_6)_3Mo$ (72) unter entsprechenden Bedingungen überprüft werden. Lösungen des Komplexes in Toluol reagierten bei Raumtemperatur nur sehr langsam mit Butadien. Bei $65^\circ C$ im Bombenrohr jedoch erhielt ich viskose Lösungen, aus denen durch Ausfällen mit Methanol Polybutadien gewonnen werden konnte. Dem IR-Spektrum des Polymeren ist zu entnehmen, daß ein Gemisch aus 26 % 1,4-cis-, 20 % 1,4-trans- und 54 % 1,2-Polybutadien gebildet wurde. Die Polymerisationsreaktion verlief jedoch äußerst langsam. 2,6 mmol Mo-Komplex ergaben innerhalb von 4 Tagen bei $65^\circ C$ gerade 1,6 g (29,6 mmol) Polybutadien, entsprechend einem Umsatz von 0,12 mol C_4H_6 pro mol Mo·h. Bei Zusatz eines Mols Tri(cyclohexyl)phosphan erhielt ich im übrigen unter analogen Reaktionsbedingungen neben Polybutadien auch vergleichbare Mengen an Vinylcyclohexen.



Eine Polymerisationsreaktion beobachtete ich auch bei Einwirkung von Lösungen des $(C_4H_6)_3Mo$ in Toluol auf Ethylen. Bereits bei $40^\circ C$ unter Normaldruck ließ sich eine langsame Gasaufnahme verfolgen, die schließlich zur Abscheidung von Polyethylen führte. Bei $70^\circ C$ unter 60 bar Ethylen Druck erhielt man mit 3 mmol (72) im Verlauf von 24 h 6,4 g - laut IR-Spektrum - unverzweigtes Polyethylen, entsprechend einem Umsatz von $3,18 \text{ mol } C_2H_4 / \text{mol Mo} \cdot h$.

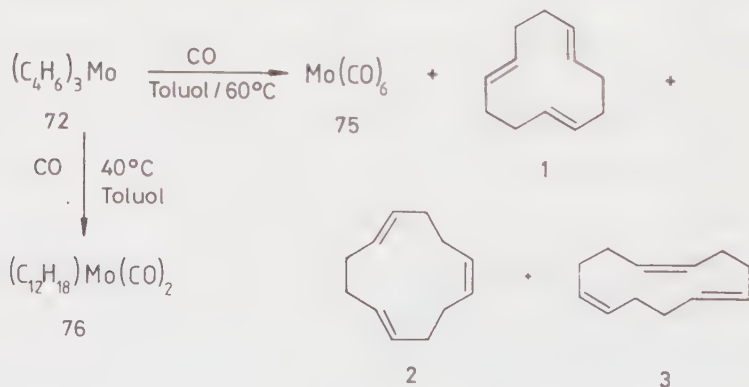


Tris(butadien)molybdän ist also ein weiteres Beispiel für einen homogenen, halogenfreien Monometall-Katalysator, der Ethylen polymerisiert. Das erste Beispiel dieser Art hatte W. Oberkirch⁶⁷⁾ in dem von ihm erstmals dargestellten Tris(π -allyl)chrom gefunden. $(\eta^3-C_3H_5)_3Cr$ mit seiner 15er-Elektronenschale ist jedoch ein wesentlich aktiverer Katalysator, der im übrigen Butadien vorwiegend in 1,2-Polybutadien umwandelt.

9.4. Die Reaktion des Tris(butadien)molybdän mit Kohlenmonoxid: eine stöchiometrische Synthese des Cyclododecatriens

Die Reaktionen des $(C_4H_6)_3Mo$ (72) mit Ethylen und Butadien haben gezeigt, daß Verknüpfungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe am nullwertigen Molybdän möglich sind. Eine genaue Kenntnis der Verknüpfungsschritte sollte nun die Umsetzung des Molybdänkomplexes mit Kohlenmonoxid erbringen, wobei jedoch von vornherein auch eine einfache Verdrängung des Butadiens nicht auszuschließen war.

Lösungen von (72) in Toluol nahmen schon bei Raumtemperatur und Normaldruck langsam CO auf; bei +60°C ließ sich die Reaktion bequem an der Gasbürette verfolgen. Die CO-Aufnahme erfolgte kontinuierlich und kam nach einem Umsatz von etwa 5 CO pro Molybdän zum Stillstand. Beim Abkühlen der Reaktionslösung kristallisierte Mo(CO)_6 (75) aus und konnte in rund 50 %iger Ausbeute abgetrennt werden. Das ursprünglich am Molybdän komplexierte Butadien ließ sich durch Destillation des Filtrats und Erhitzen des resultierenden Rückstands in 48,5 %iger Ausbeute als ein Gemisch der isomeren Cyclododecatriene (1) - (3) nachweisen. Ganz offensichtlich wurden also im Zuge der CO-Verdrängungsreaktion die komplexierten Butadienmoleküle zunächst verknüpft, bevor eine Ablösung vom Metallatom erfolgte.



$$(1) : (2) : (3) = 1 : 13,6 : 15,7$$

Aus der unvollständigen, aber vergleichsweise kontinuierlichen CO-Aufnahme mußte geschlossen werden, daß in der Reaktionsmischung nach beendetem Umsatz neben (75) noch Mo-Komplexe mit geringerem CO-Gehalt vorlagen. Tatsächlich gingen jeweils beim Erhitzen des Destillationsrückstandes geringe Mengen einer gelben Verbindung mit über, die vor der gaschromatographischen Analyse des Destillats oxidativ zerstört wurden. Als Produkt einer Umsetzung mit CO bei 40°C konnte diese Verbindung bei der Aufarbeitung nun in Form gelber Kristalle durch Sublimation abgeschieden werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der massenspektrometrischen Untersuchung deuten auf das Vorliegen eines $(C_{12}H_{18})Mo(CO)_2$ (76) hin.

Spektroskopische Charakterisierung von (76):

Das 270-MHz- 1H -NMR-Spektrum (Abb. 19) beweist eindeutig, daß das Reaktionsprodukt die (C_4H_6) -Bausteine in Form einer an das Molybdänatom über π -Allylgruppen komplexierten $C_{12}H_{18}$ -Kette enthält. Die in Abbildung 19 getroffene Zuordnung beruht im wesentlichen auf den beobachteten Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (vgl. exp. Teil). Insbesondere können aufgrund des Spektrums folgende Aussagen über die Anordnung des Dodeca-2,6,10-trien-1,12-diyl-Liganden getroffen werden:

- 1) Es lassen sich nur Signale für 9 chemisch nicht äquivalente Protonen beobachten; deshalb muß ein symmetrischer Aufbau der $C_{12}H_{18}$ -Kette gefordert werden.

- 2) Das Signal der Doppelbindungsprotonen bei $\delta = 3,28$ liegt im Bereich der chemischen Verschiebung komplexierter Doppelbindungssysteme.
- 3) Die Kopplungskonstante $J_{1,4}$ beträgt 10,5 Hz; damit ist eine anti-Stellung der Wasserstoffatome 1 und 4 und somit eine syn-Substitution der η^3 -allyl-Gruppierungen gesichert.
- 4) Weiterhin lassen sich aus den erhaltenen Kopplungskonstanten folgende Diederwinkel abschätzen:

$$\begin{array}{lll}
 J_{4,5} \approx 2 \text{ Hz}; J_{5,8} \approx 1 \text{ Hz} & : & \angle_{4,5} \approx \angle_{5,8} \approx 90^\circ \\
 J_{4,6} \approx J_{6,8} \approx 7 \text{ Hz} & : & \angle_{4,6} \approx \angle_{6,8} \approx 0^\circ \\
 J_{6,7} \approx 14 \text{ Hz} & : & \angle_{6,7} \approx 180^\circ
 \end{array}$$

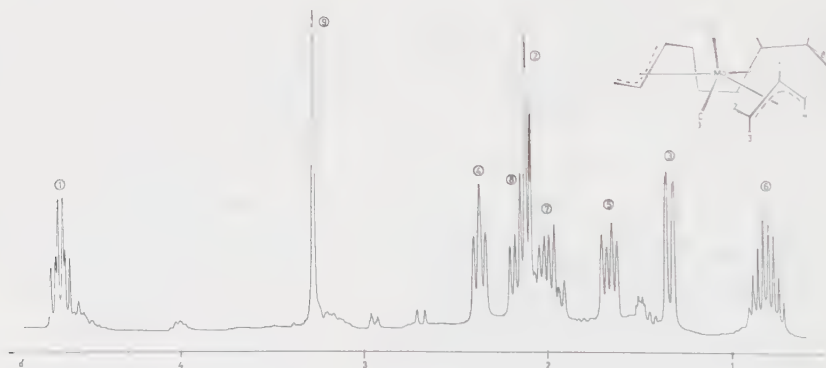


Abb. 19: 270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von (76) in C_6D_6 bei 30°C

Offen bleibt zunächst die Frage der Konfiguration der in (76) enthaltenen Doppelbindung. Hinweise hierauf können jedoch dem Festkörper-IR-Spektrum entnommen werden. Hier findet man keinerlei Absorptionen, die der Valenzschwingung einer C=C-Doppelbindung zugeordnet werden können. Hingegen enthält das Spektrum eine scharfe Bande bei $\nu' = 965 \text{ cm}^{-1}$, die möglicherweise "out of plane"-Schwingungen der C-H-Gruppierungen einer trans-Doppelbindung zukommt. Weiterhin lassen sich zwei CO-Schwingungsbanden bei 1910 und 1840 cm^{-1} beobachten. Das IR-Spektrum ist also eher mit einer trans-Konfiguration der komplexierten Doppelbindung zu vereinbaren. Mit dem NMR-spektroskopisch gesicherten symmetrischen Aufbau der $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Kette ergibt sich dann zwangsläufig eine trans-Stellung der beiden syn-substituierten Allylgruppierungen. Damit ist der in Abb. 20 wiedergegebene molekulare Aufbau des Komplexes wahrscheinlich gemacht. (76) ist als eine Zwischenstufe der stöchiometrischen CDT-Synthese am Molybdän anzusehen.

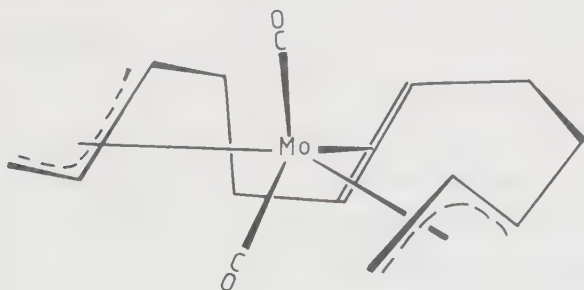
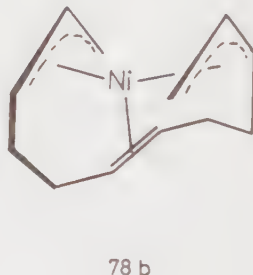
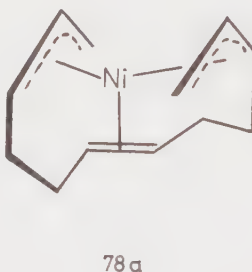
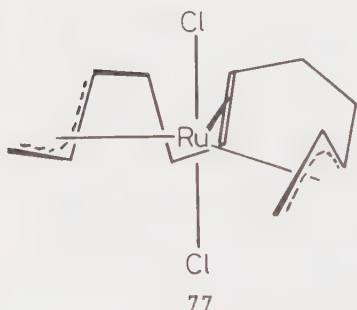


Abb. 20: Strukturvorschlag für $(\text{C}_{12}\text{H}_{18})\text{Mo}(\text{CO})_2$ (76)

Eine praktisch identische Anordnung der $C_{12}H_{18}$ -Kette ist für das aus Butadien und Ruthenium(III)-chlorid erhältliche $C_{12}H_{18}RuCl_2$ (77) durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen worden⁹¹⁾.

Hingegen läßt sich als Zwischenprodukt der Butadien-trimerisation am "nackten Nickel"⁵⁾ ein in zwei Isomeren (a) und (b) auftretendes $C_{12}H_{18}Ni$ (78) isolieren⁶⁾, welches laut 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Untersuchungen eine C_{12} -Kette mit cis-ständigen, antisubstituierten π -Allylgruppen sowie eine komplexierte trans-Doppelbindung enthält⁹⁾.



Als Hauptprodukt der Trimerisation des Butadiens am Ni-Katalysator entsteht bekanntlich das ttt-CDT (1)⁶⁾; bei der stöchiometrischen CDT-Synthese am Molybdän jedoch das tcc-CDT (3). Offensichtlich muß in beiden Fällen eine syn-anti-Isomerisierung der Allylgruppen in den Zwischenstufen (76) und (78) vor dem letzten Verknüpfungsschritt stattfinden⁷²⁾.

Wie aber kommt es zur Bildung der C_{12} -Ketten aus Butadien; welche Zwischenstufen werden vorher durchlaufen? Für das katalytisch hochaktive Nickelsystem liegen darüber bis heute keine eindeutigen

Befunde vor^{92,93)}. Hinweise auf einen ersten möglichen Reaktions-
schritt im Falle des Molybdänsystems lieferte die Umsetzung von
Tris(butadien)molybdän (71) mit elementarem Lithium, die ich
- durch Untersuchungen von K. Jonas und Mitarbeitern⁹⁴⁾ über die
Lithiierung von Ni(O)-Komplexen angeregt - durchführte.

9.5. Darstellung und Charakterisierung von Dilithium-tris(buta- dien)molybdän

Lösungen von $(C_4H_6)_3Mo$ in einer Mischung aus THF und TMED rea-
gierten bei $-10^\circ C$ mit überschüssigem Lithiumsand. Nach 24-stün-
diger Reaktionszeit und anschließender Filtration erhielt ich
eine orangerote Lösung, aus der durch vorsichtiges Einengen oder
Etherzusatz und Abkühlung auf $-78^\circ C$ ein orangeroter, fein-
kristalliner Niederschlag abgeschieden wurde. Das isolierte Re-
aktionsprodukt ist nach den Ergebnissen der Elementaranalyse als
ein $(TMED)_2Li_2Mo(C_4H_6)_3$ (79) zu bezeichnen. Der molekulare Auf-
bau von (79) konnte durch spektroskopische Untersuchungsmethoden
weitgehend aufgeklärt werden.

¹H-NMR-Spektrum:

Im 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum (Abb. 21) ist zunächst auffallend, daß
- abgesehen von Lösungsmittel- und TMED-Signalen - wiederum Re-
sonanzen für 9 chemisch nicht äquivalente Protonen erhalten wer-
den. Aus den beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungen
geht hervor, daß in (74) zwei unterschiedliche "Sorten" unver-
knüpfter Butadienliganden vorliegen.

Protonen 4, 6, 8, 5, 7 und 9:

Aufspaltungsmuster und chemische Verschiebung der Signale von den Protonen 4, 6 und 8 sprechen ebenso wie im Falle der Protonen 5, 7 und 9 für das Vorliegen von η^4 -gebundenen Butadienmolekülen. Durch Doppelresonanzexperimente konnte folgende relative Anordnung der Wasserstoffatome gesichert werden:

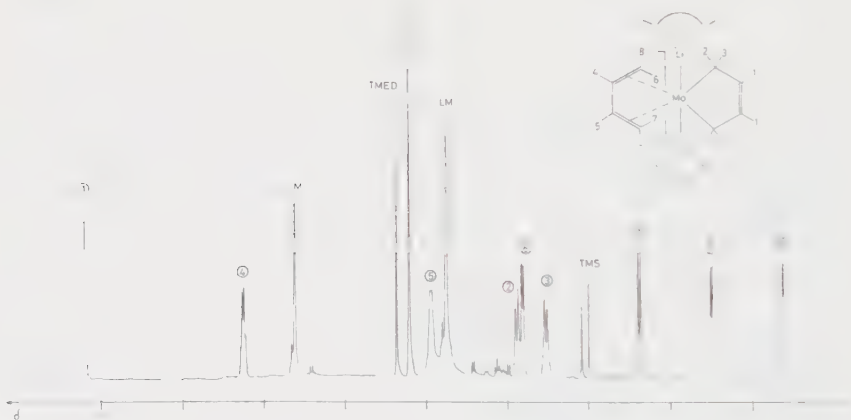


Abb. 21: 270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{TMED})_2\text{Li}_2\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$ (79) bei 0°C in $\text{D}_8\text{-THF}$

H_6 und H_8 sind dem H-Atom 4, H_7 und H_9 dem H-Atom 5 benachbart; weiterhin koppelt H_4 mit H_5 , woraus ebenfalls die Nachbarschaft dieser beiden Protonen abzuleiten ist. Aus den beobachteten Kopplungskonstanten (Tabelle 10) resultiert die in Abbildung 21

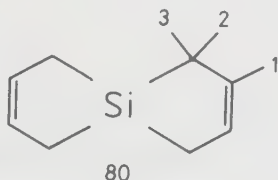
getroffene Zuordnung: die Protonen 4, 6, 8, 5, 7 und 9 gehören alle einem in s-cis-Konformation vorliegenden, η^4 -gebundenen Butadien an, welches in (79) zweifach vorkommt und eine unsymmetrische Umgebung "sieht".

$$\left. \begin{array}{l} {}^2J_{2,3} = 9,3 \text{ Hz} \\ {}^3J_{4,5} = 5 \text{ Hz} \\ J_{4,8} = 5,4 \text{ Hz} \\ J_{5,9} = 4,4 \text{ Hz} \end{array} \right\} \text{"cis"} \quad \left. \begin{array}{l} J_{4,6} = 6,4 \text{ Hz} \\ J_{5,7} = 7,7 \text{ Hz} \end{array} \right\} \text{"trans"}$$

Tabelle 10: Im Spektrum von (79) beobachtete Kopplungskonstanten

Protonen 1, 2 und 3:

Das Signal der Protonen 1 bei $\delta = 6,19$ liegt eindeutig im Bereich unkomplexierter Doppelbindungssysteme. Die für die H-Atome 1, 2 und 3 beobachteten Werte der chemischen Verschiebung sind recht ähnlich denen, die im Falle des 5-Silaspiro 4.4 nona-2,7-diens (80)⁹⁵⁾ erhalten werden ($\delta_1 = 5,86$; $\delta_{2,3} = 1,46$) und sprechen für das Vorliegen eines Metallacyclopenten-Ringsystems.



^{13}C -NMR-Spektrum:

Die aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleiteten Befunde werden durch die Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums gestützt (Abb. 22). Hier erhält man

nur Signale für 6 verschiedene C-Atome (Lösungsmittel und TMED sind hierbei nicht berücksichtigt), die sich aufgrund der beobachteten Multiplizitäten und ^{13}C - ^1H -NMR-Kopplungskonstanten eindeutig zuordnen lassen.

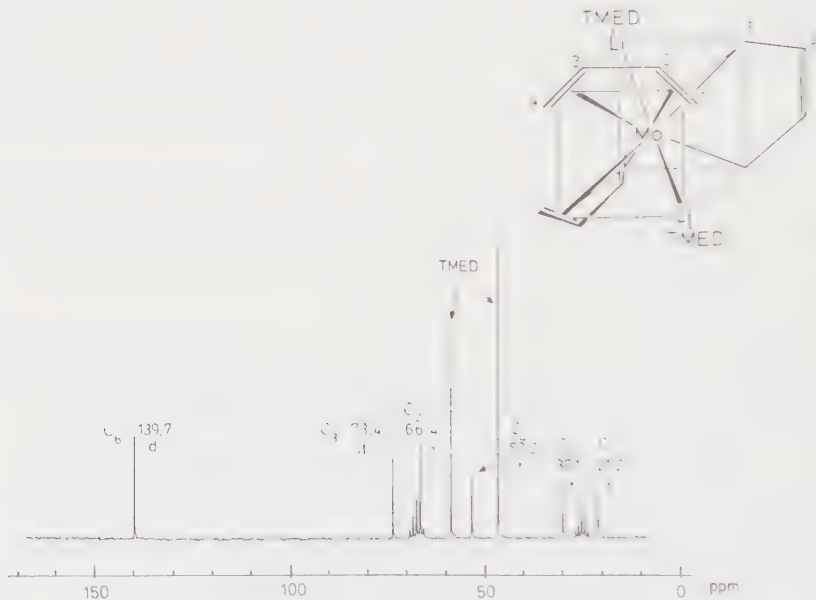


Abb. 22: ^{13}C -NMR-Spektrum von (79) in D_8 -THF bei -20°C

Das vergleichsweise gering abgeschirmte Signal bei $\delta = 139,7$ muß dem der unkomplexierten Doppelbindung zugehörigen C-Atom 6 zugeordnet werden. C_5 ist aufgrund der beobachteten ^{13}C - ^1H -NMR-Kopplungskonstante von 108 Hz als sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom ausgewiesen. Die chemischen Verschiebungen von C_5 und C_6 liegen im für ein Metallacyclopentan-System erwarteten Bereich⁹⁶⁾. Die

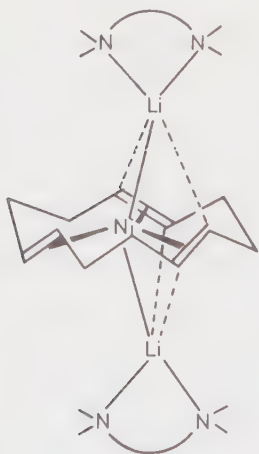
Signale 1 bis 4 können einem η^4 -gebundenen Butadienmolekül zugeordnet werden, welches sich in einer unsymmetrischen Umgebung befindet. Die hohe Abschirmung von C_1 deutet möglicherweise auf eine Wechselwirkung mit einem Lithiumatom hin.

IR-Spektrum:

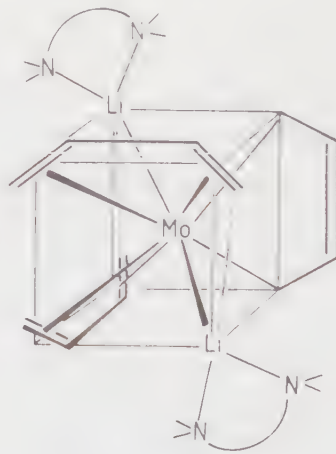
Einen weiteren starken Hinweis für das Vorliegen eines σ -gebundenen Butadiens in (79) liefert das IR-Spektrum: eine scharfe Schwingungsbande bei 1635 cm^{-1} spricht für das Vorliegen einer unkomplexierten Doppelbindung.

Aufgrund der Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen ist auszuschließen, daß in (79) eine Addition von Lithium an die Doppelbindungen der komplexierten Butadienmoleküle eingetreten ist. Hingegen kann davon ausgegangen werden, daß im Zuge der reduktiven Addition zweier Lithiumatome an das eine Edelgasschale aufweisende $(C_4H_6)_3Mo$ (72) eine Isomerisierung eines η^4 -gebundenen in ein σ -gebundenes Butadien eintritt. Gleichzeitig ist mit der Ausbildung einer bimetallischen $[(TMED)Li]_2Mo$ -Einheit zu rechnen: eine entsprechende $[(TMED)Li]_2Ni$ -Einheit konnte z.B. im Falle des $(TMED)_2Li_2Ni(CDT)$ (81) durch eine Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden⁹⁴⁾. Ein ebenfalls denkbarer ionischer Aufbau aus $[(TMED)_2Li]^+$ -Kationen und $[LiMo(\pi-C_4H_6)_2(\sigma-C_4H_6)]^-$ -Anionen ist aufgrund der guten Löslichkeit von (79) in aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie der im Vergleich zu typisch ionisch aufgebauten Nickel-Olefinkomplexen⁷⁷⁾ nur mäßigen elektrischen Leitfähigkeit weniger wahrscheinlich. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab allerdings zu niedrige Werte,

nämlich zwischen 310 und 385 ($MG_{\text{ber}} = 504$). Möglicherweise dissoziiert der Komplex teilweise in Lösung unter Freisetzung von TMED. Legt man nun als Koordinationspolyeder für Dilithium-tris-(butadien)molybdän (79) z.B. ein quadratisches Prisma zugrunde und ordnet die Lithiumatome aus elektrostatischen Gründen möglichst weit voneinander entfernt an, so resultiert der in Abb. 23 wiedergegebene Strukturvorschlag, der mit sämtlichen Befunden der spektroskopischen Untersuchungen in Einklang steht. Allerdings kann auch ein dimerer Aufbau mit verbrückenden σ -gebundenen Butadienen nicht völlig ausgeschlossen werden.



81



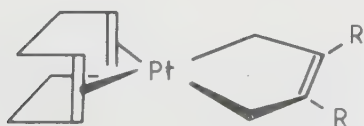
79

Abb. 23: Röntgenstruktur des $(TMED)_2Li_2Ni(CDT)$ (81) und Strukturvorschlag für $(TMED)_2Li_2Mo(C_4H_6)_3$ (79)

Die durch die Addition der Lithiumatome in (79) vorliegende erhöhte Ladungsdichte des $(C_4H_6)_3Mo$ - "Rumpfkompleses" wird offensichtlich durch Abfluß in die π^* -Orbitale der $\eta^4-C_4H_6$ -Liganden stabilisiert, womit die hohe Abschirmung der betreffenden C- und H-Atome in den Kernresonanzspektren verständlich wird⁹⁴⁾.

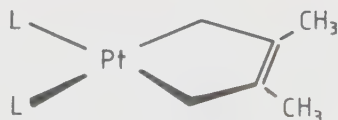
Der neue Komplex (79) ist in THF oder Aromaten gut löslich, sehr wenig dagegen in Ether oder Pentan. (79) ist im kristallinen Zustand kurzzeitig bei RT stabil, in Lösung jedoch nur unterhalb $0^\circ C$ haltbar. Spuren von Sauerstoff oder Wasser bewirken eine sofortige Zersetzung.

Übergangsmetallkomplexe mit σ -gebundenem Butadien sind bisher recht selten. Abgesehen von (79) sind die einzigen weiteren, mir bekannten Beispiele die von F.G.A. Stone und Mitarbeitern⁹⁶⁾ synthetisierten Platinkomplexe (82) bzw. (83) mit substituierten Butadienen als Liganden. Abweichend von (79) liegt in diesen Verbindungen eine 16er-Elektronenschale am Übergangsmetallatom vor.



82

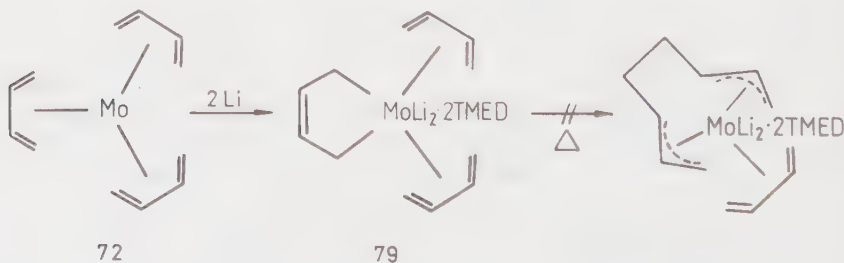
$R = CH_3, C_6H_5$



83

$L = (CH_3)_3NC$

Die bei der Umsetzung von (72) mit Lithiummetall eintretende Isomerisierung eines η^4 -gebundenen in ein σ -gebundenes Butadien erinnert an die eingehend untersuchten Verhältnisse bei den Übergangsmetallallylen. Hier werden ebenfalls - zum Teil unter dem Einfluß von in die Koordinationssphäre des Metalls eintretenden Liganden - Übergänge von π - in σ -Allylgruppierungen beobachtet^{67b,98)}. Insbesondere werden nun $\pi \rightarrow \sigma$ -Isomerisierungen von Allylkomplexen als einer anschließenden C-C-Verknüpfung vorgelagerte Reaktionsschritte katalytischer Cyclooligomerisationen von 1,3-Dienen diskutiert⁹⁾. Analog mag man vermuten, daß einer Verknüpfung eines π -gebundenen Butadienmoleküls mit geeigneten Substraten - z.B. weiterem Butadien - an Übergangsmetallatomen zunächst eine Isomerisierung in ein σ -gebundenes Butadien vorausgeht. Hinweise hierauf liefern Untersuchungen von L. Stehling und G. Wilke⁹⁹⁾ am C_4H_6HfCOT -Komplex. Versuche, in (79) eine solche Verknüpfung durch eine Temperaturerhöhung zu initiieren, schlugen jedoch fehl. Hierbei konnten kernresonanzspektroskopisch lediglich Zersetzungsprodukte beobachtet werden.

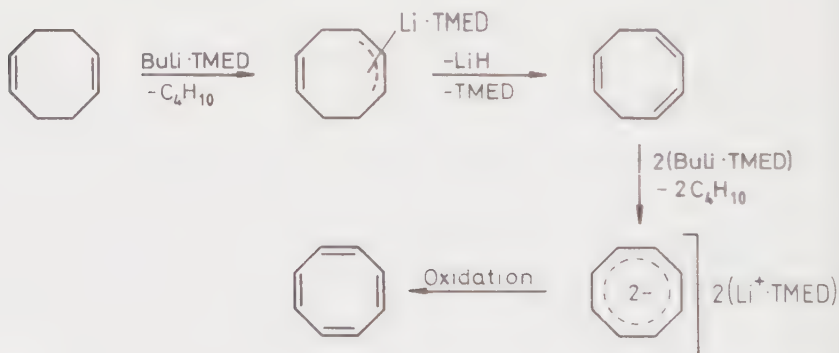


Ob nun bei der stöchiometrischen CDT-Synthese am Molybdän Zwischenstufen mit σ -gebundenem Butadien durchlaufen werden, konnte experimentell bis jetzt noch nicht geklärt werden. Die Umsetzung von Tris(butadien)molybdän (72) mit CO läßt sich zwar über eine (79) entsprechende Zwischenstufe formulieren, es ist jedoch zu beachten, daß den Alkalimetallen und Kohlenmonoxid recht unterschiedliche Ligandeneigenschaften zukommen⁺), so daß Rückschlüsse aus der Lithiierung des Tris(butadien)molybdän auf die CO-Reaktion nicht unbedingt zutreffen müssen.

⁺) Kohlenmonoxid verhält sich gegenüber niederwertigen Übergangsmetallen überwiegend als Akzeptor, während die Alkalimetalle als fast ausschließliche σ -Donorliganden einzustufen sind.

10. Zusammenfassung

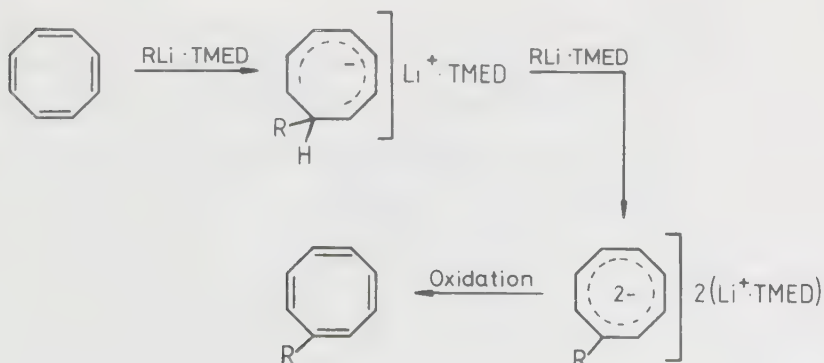
10.1. Die Umsetzung von Cyclooctadien-1,5 mit 3 Äquivalenten n-Butyllithium-Tetramethylethylendiamin führt unter Abspaltung von Lithiumhydrid in praktisch quantitativer Ausbeute zum Dianion des Cyclooctatetraens, welches durch Oxidation in Cyclooctatetraen umgewandelt werden kann. Durch Metallierungsversuche an COD-1,3, COTR-1,3,5 und COTR-1,3,6 konnte folgender Reaktionsablauf wahrscheinlich gemacht werden:



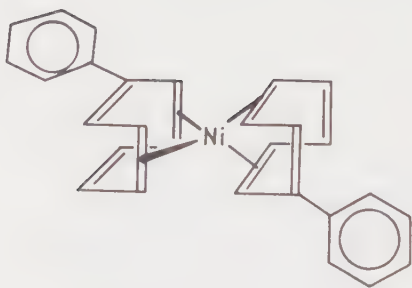
Um diesen neuen Syntheseweg zum Cyclooctatetraen für präparative Zwecke zu vereinfachen, wurden verschiedene Metallierungs- und Oxidationsmittel erprobt. Als besonders geeignet erwies sich im ersten Schritt die Umsetzung von COD-1,5 mit Phenylnatrium in Gegenwart von TMED und im zweiten die Oxidation mit Nitrobenzol. Auf der Basis dieser beiden Reaktionsschritte steht jetzt eine neuartige einfache Synthese von COT aus dem leicht zugänglichen COD-1,5 zur Verfügung, die ohne Schwierigkeiten in einem Ansatz 50-100 g COT liefert.

10.2. Eine Übertragung der beim COD-1,5 aufgefundenen Reaktionsfolge auf die isomeren Cyclododecatriene-1,5,9 zur Darstellung des [12]-Annulen-Dianions ist nicht gelungen. Bei den Umsetzungen der 12-Ringtriene mit n-Butyllithium-Tetramethylethyldiamin ließ sich aber eine teilweise cis-trans-Isomerisierung von Doppelbindungen erreichen: So kann tcc-CDT durch Metallierung und Protolyse zum Teil in ccc-CDT umgewandelt werden.

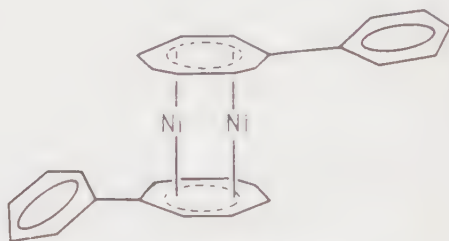
10.3. Aufbauend auf Untersuchungen von A.C. Cope und Mitarbeitern^{54,55)} läßt sich Butyl- bzw. Phenylcyclooctatetraen durch Umsetzung von COT mit 2 Äquivalenten Lithiumorganyl und anschließender Oxidation mit CdCl_2 jetzt in guten Ausbeuten darstellen. Im Falle der Synthese des Phenylcyclooctatetraens konnte als Zwischenprodukt der Substitutionsreaktion das Phenylcyclooctatetraen-Dianion in Form seines TMED-Adduktes nachgewiesen werden. Hierdurch wird folgender, zuerst von G. Schröder¹³⁾ vorgeschlagener Reaktionsablauf wahrscheinlich gemacht:



10.4. Phenylcyclooctatetraen (34) bildet mit nullwertigem Nickel definierte π -Komplexe. Sowohl $(\text{CDT})\text{Ni}$ als auch $(\text{COD})_2\text{Ni}$ ergeben mit überschüssigem (34) zunächst ein $(\text{COT})_2\text{Ni}$ (39), welches jedoch bei höheren Temperaturen unter Abspaltung von COT in ein dimeres, dem bekannten $(\text{COTNi})_2$ analog aufgebautes $(\text{COTNi})_2$ (40) übergeht.



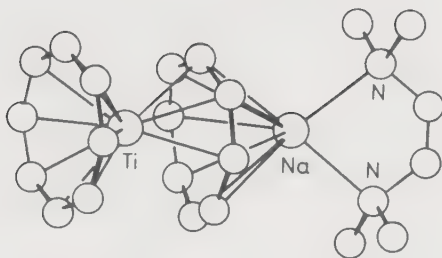
39



40

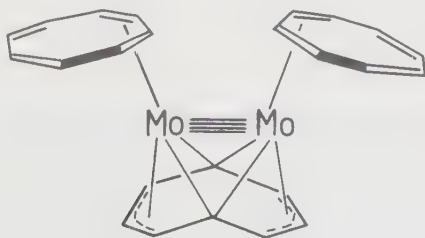
Die Strukturen von (39) und (40) wurden röntgenographisch aufgeklärt.

10.5. Durch Reaktion der COD-1,5-Metallierungsansätze mit Titan(IV)-chlorid können Cyclooctatetraen-Titankomplexe gewonnen werden. Bedingt durch die Anwesenheit von überschüssigem Natriummetall und Natriumhydrid erhält man Bimetallverbindungen der Zusammensetzung $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot 2 \text{ TMED}$ bzw. $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot \text{TMED}$ (43).

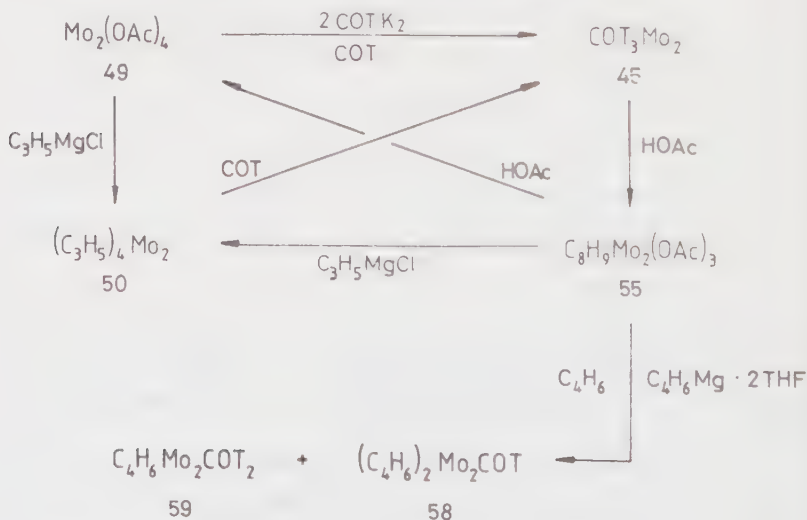


Röntgenographisch ermittelte Struktur von (43)

10.6. Die Umsetzung des zweikernigen $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) mit 2 Äquivalenten COTK_2 in Gegenwart von COT ergibt COT_3Mo_2 (45) in 61 %iger Ausbeute. COT_3W_2 (46) ist nach bekannten Verfahren durch Reaktion von Wolframhalogeniden mit COTK_2 zugänglich. Beide Verbindungen besitzen den gleichen molekularen Aufbau wie COT_3Cr_2 (47), d.h. sie enthalten eine durch Vierfachbindung verknüpfte Metall-Metall-Einheit, die durch einen COT-Ring überbrückt ist. Zusätzlich bindet jedes Metallatom noch ein weiteres Cyclooctatetraen.

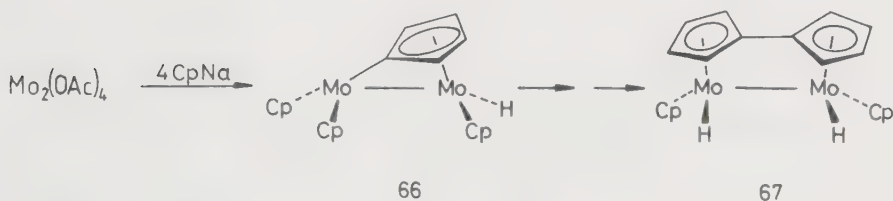


(45) lässt sich durch Reaktion mit Essigsäure unter Abspaltung von COT und COTR in $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (49) überführen. Als Zwischenstufe wird hierbei ein metastabiles, vermutlich einen Cyclooctatrienylring enthaltendes $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ (55) durchlaufen, welches mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}$ und Butadien in geringer Ausbeute die zweikernigen Butadien-Molybdänkomplexe $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Mo}_2\text{COT}$ (58) und $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mo}_2\text{COT}_2$ (59) liefert. Für (58) und (59) werden dem COT_3Mo_2 (45) analoge Strukturen vorgeschlagen. Durch Umsetzung von (55) mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ entsteht das ebenfalls zweikernige $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}_2$ (50), welches nach bekannten Verfahren auch aus MoCl_5 bzw. (49) erhalten werden kann und mit überschüssigem COT in (45) übergeht:



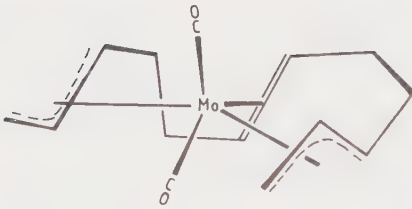
10.7. Mit dem Ziel, ein definiertes zweikerniges Molybdänocen zu synthetisieren, wurde die Umsetzung von $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ mit 4 Äquivalenten CpNa untersucht. Als erstes nachweisbares und

isolierbares Reaktionsprodukt entsteht hierbei das eine $\eta^1:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4$ -Brücke enthaltende $\text{Cp}_3\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{H}$ (66), welches bei höheren Temperaturen in $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{H}_2$ (67) mit Fulvalenbrücke übergeht. Als Zwischenstufe dieser Umlagerung wurde das Auftreten der schon bekannten $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{H}_2$ -Isomeren wahrscheinlich gemacht.

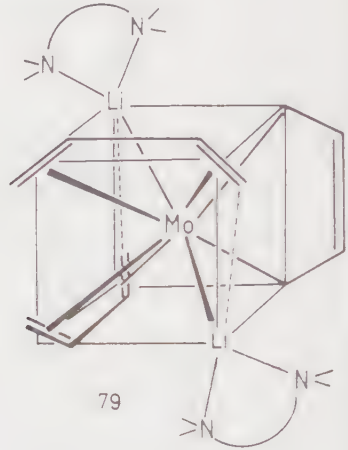


10.8. Durch Reduktion von $\text{MoCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ bzw. $\text{WCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ mit Magnesium in einer Butadien/THF-Mischung konnten die bisher nur durch Metallverdampfung in Spuren zugänglichen Komplexe $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$ (72) bzw. $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{W}$ im präparativen Maßstab dargestellt werden. (72) liefert mit COT ein labiles $(\text{COT})_3\text{Mo}$ und vermag in homogener Lösung sowohl Butadien als auch Ethylen zu polymerisieren. Bei der Umsetzung mit Kohlenmonoxid werden die komplexierten Butadienmoleküle zu CDT verknüpft. Als Zwischenprodukt dieser stöchiometrischen CDT-Synthese konnte das eine $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ -Kette enthaltende $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Mo}(\text{CO})_2$ (76) isoliert werden. Reaktion von (72) mit überschüssigem Lithiummetall in Gegenwart von TMED ergibt

(TMED)₂Li₂Mo(C₄H₆) (79), welches laut kernresonanzspektroskopischer Untersuchung neben π - auch σ -gebundenes Butadien enthält. Folgende Strukturen werden für (76) und (79) vorgeschlagen:



76



79

Experimenteller Teil

1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsstoffe

Fast alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden alle Operationen unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel und Reagentien

Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol und Ether wurden über Natriumdraht vorgetrocknet und in Umlaufapparaturen über Kalium/Natrium-Legierung destilliert. Über CaH_2 vorgetrocknetes THF, TMED und Pyridin destillierte man vor der Verwendung von $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ab. Chlorbenzol, Nitrobenzol und Propionitril wurden von P_2O_5 abdestilliert. Zur Darstellung von olefinfreiem Octan und Pentan rührte man die Kohlenwasserstoffe zunächst 24 h mit konz. H_2SO_4 , neutralisierte mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und trocknete über Na_2SO_4 . Nach 12-stündigem Rühren mit $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ wurde destilliert. Deuterierte Lösungsmittel (D_8 -THF, D_8 -Toluol, C_6D_6) wurden mit Kalium/Natrium-Legierung versetzt und nach 24 h abdestilliert.

Gase

Ethylen, Butadien und Kohlenmonoxid wurden durch eine Waschflasche mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ geleitet und so von Luft und Feuchtigkeit

befreit. Sauerstoff leitete man durch einen mit P_2O_5 gefüllten Trockenturm.

Olefine

Die isomeren Cyclooctadiene bzw. Cyclododecatriene-1,5,9 wurden ebenso wie Cyclooctatetraen und Styrol mit $NaAl(C_2H_5)_4$ getrocknet und im Vakuum destilliert.

COTR-1,3,5

Die Darstellung erfolgte nach der Methode von W.O. Jones¹⁰⁰⁾. Das Rohprodukt wurde zur Abtrennung von Bicyclo[4.2.0]octadien-2,4 vier Tage bei $0^\circ C$ mit überschüssigem MSA gerührt⁴⁵⁾, im HV umkondensiert, mit 5n NaOH sowie Wasser ausgeschüttelt und über Na_2SO_4 vorgetrocknet. Nach 24-stündigem Rühren mit $NaAl(C_2H_5)_4$ destillierte man nochmals im HV.

Zusammensetzung (GC): 94,6 % COTR-1,3,5

1,9 % COTR-1,3,6

1,2 % Bicyclo[4.2.0]octadien-2,4

0,5 % COD-1,4

COTR-1,3,6

Seine Darstellung erfolgte wiederum nach der Methode von W.O. Jones¹⁰⁰⁾. Das Rohprodukt wurde 24 h mit $NaAl(C_2H_5)_4$ gerührt und destilliert.

Zusammensetzung (GC): 84,6 % COTR-1,3,6

13,6 % COTR-1,3,5

0,1 % Bicyclo[4.2.0]octadien-2,4

0,2 % COD-1,4

Metallverbindungen

Die folgenden Substanzen erhielt ich entsprechend den in der Literatur angegebenen Vorschriften:

$\text{MoCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}^{89)}$	$(\text{COD})_2\text{Ni}^{4)}$
$\text{MoCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}^{88)}$	$(\text{CDT})\text{Ni}^{4)}$
$\text{Mo}_2(\text{OAc})_4^{73)}$	$\text{COTLi}_2^{12)}$
$(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}_2^{67)}$	$\text{COTNa}_2^{12)}$
$(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}^{67)}$	$\text{COTK}_2^{13)}$
$\text{WCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}^{90)}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}^{101)}$
$\text{COT}_3\text{W}_2^{17,70)}$	$\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}^{102)}$

Eine Lösung von n-BuLi in Hexan wurde von der Metallgesellschaft AG bezogen. Zur Herstellung von n-BuLi-Lösungen in Pentan, Cyclohexan und Benzol wurden die Hexan-Lösungen im Vakuum eingeengt und anschließend in den entsprechenden Lösungsmitteln aufgenommen. Die Synthese von $\text{ØCH}_2\text{Li} \cdot \text{TMED}$ erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von A.J. Chalk und T.J. Hoogbeem¹⁰³⁾. Der bei -30°C in gelben Nadeln auskristallisierte Komplex war nach dem Ergebnis der Umsetzung mit Dimethylsulfat frei von Ringmetallierungsprodukten. Herrn Dr. K. Jonas danke ich für die Überlassung von salzfreiem $\text{ØLi}^{104)}$ bzw. $\text{ØNa}^{105)}$. Herr Dr. M. Biermann stellte mir dankenswerterweise $\text{C}_4\text{H}_6\text{Mg} \cdot 2 \text{ THF}^{72)}$ zur Verfügung.

2. Analysenverfahren

2.1. Metallbestimmungen

2.1.1. Bestimmungen des Lithium-, Natrium-, Nickel- und Titan- gehaltes

Etwa 100 mg eines Komplexes wurden in feuchtem Ether aufgenommen und mit dest. H_2O und 5n HNO_3 zersetzt. Im Falle Ti-haltiger Proben setzte man zusätzlich 30 %iges H_2O_2 zu. Man trennte die organische Phase ab, extrahierte noch mehrmals mit Ether und dampfte den in der wäßrigen Phase gelösten Ether ab.

- a) Lithium und Natrium: Die wäßrige Lösung wurde mit dest. H_2O auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und durch Messung der Atomabsorption mit einem Perkin-Elmer-Atomabsorptionsspektrometer 420 bestimmt.
- b) Nickel und Titan röntgenfluoreszenzanalytisch¹⁰⁶⁾: Die wäßrige Lösung wurde mit dest. H_2O in einen 100-ml-Meßkolben überführt und nach Zusatz von Kupfer(II)acetat-Lösung als innerem Standard durch Röntgenfluoreszenzmessung an einem SRS1-Sequenz-Röntgenspektrometer der Firma Siemens analysiert.
- c) Nickel maßanalytisch: Man titrierte die ammoniakalische Lösung mit einer 0,01n Komplexon-III-Lösung gegen Murexid.

2.1.2. Bestimmung von Molybdän und Wolfram durch Röntgenfluoreszenzanalyse¹⁰⁶⁾

Etwa 100 mg der zu analysierenden Substanz wurden in feuchtem Ether aufgenommen und mit 2 ml dest. H_2O und 2 ml konz. HNO_3 zersetzt. Nach Abdampfen des Ethers engte man die wäßrige Phase ein

und rauchte den Rückstand mehrmals mit konz. HNO_3 ab. Schließlich wurde in 2n NaOH aufgenommen, mit Eisessig angesäuert und die Lösung mit dest. H_2O in einen 100-ml-Meßkolben überführt. Nach Zusatz von Kupfer(II)acetat-Lösung wurde eine Röntgenfluoreszenzmessung durchgeführt.

2.2. Bestimmung von C, H, N und O

Die Elementaranalysen von C, H, N und O wurden bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim-Ruhr, durchgeführt.

2.3. Bestimmung von Kohlenwasserstoffen durch Protolyse

Eine Suspension oder Lösung der zu analysierenden Substanz versetzte man unter Eiskühlung mit Methanol, Ethanol oder luftfreiem Wasser. Eventuell entstehende Gase wurden in einer Gasbürette aufgefangen. Nach Zusatz einer definierten Menge n-Octan bzw. n-Dodecan arbeitete man wie folgt auf:

- a) Protolyse mit Alkoholen: die resultierenden Lösungen wurden im Vakuum destilliert.
- b) Protolyse mit H_2O : nach dem Ansäuern mit wäßriger HCl (Eiskühlung!) wurde die organische Phase mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet.

2.4. Bestimmung von Cyclooctatetraen in den Alkalimetalladdukten durch Oxidation mit CdCl_2

- a) COT: Eine Suspension oder Lösung des jeweiligen Reaktionsproduktes in Ether wurde bei 0°C mit überschüssigem CdCl_2 versetzt und 2 h unter Rückfluß gerührt.

b) ØCOT: Eine Lösung des Reaktionsproduktes wurde portionsweise mit überschüssigem CdCl_2 versetzt und 24 h bei RT gerührt. Nach Zusatz einer definierten Menge n-Octan bzw. n-Tetradecan filtrierte man ab und destillierte das Filtrat im Vakuum.

2.5. GC-, MS- und GC-MS-Kopplungsanalysen

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Olefinen in flüssiger Phase wurden Gaschromatographen verschiedener Herstellerfirmen verwendet. Die Geräte waren mit im hiesigen Institut angefertigten gepackten Säulen bzw. Kapillarsäulen ausgestattet.

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem Varian CH-5, die GC-MS-Kopplungsanalysen mit einem Atlas CH-4 Massenspektrometer durchgeführt. Die bei Molybdän- und Wolframverbindungen angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf die Isotope ^{98}Mo und ^{184}W .

2.6. Gasanalysen

Die bei einer Reaktion entstehende Gasmenge wurde in einer mit Hg gefüllten Bürette abgemessen und in eine evakuierte Ampulle überführt. Die Zusammensetzung des Gases bestimmte man mittels eines CEC-103 Massenspektrometers.

2.7. Molekulargewichtsbestimmungen

Zur Bestimmung des Molekulargewichts ermittelte man die Schmelzpunktserniedrigung ΔT einer benzolischen Lösung der betreffenden Verbindung mit einem Beckmann-Thermometer.

Das Molekulargewicht ergab sich nach

$$MG = \frac{5,07 \cdot 10^3}{\Delta T} \cdot \frac{\text{Einw. Substanz (g)}}{\text{Einw. Benzol (g)}}$$

2.8. Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte an einer im Institut entwickelten magnetischen Waage.

2.9. Leitfähigkeitsmessung

Die Äquivalentleitfähigkeit einer Lösung eines Komplexes in THF wurde bei -30°C und einer Meßfrequenz von 200 Hz in einer Meßzelle der Firma Philips ($K = 0,735$) mit einem Leitfähigkeitsmeßgerät Philips PW 9504/00 ermittelt.

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot K}{R \cdot \text{Molarität}}$$

2.10. Spektroskopische Messungen

^1H -NMR-Spektren wurden an den Geräten Varian A60, Varian HA 100, Bruker WP80FT und Bruker WH270FT aufgenommen. Für die ^{13}C -NMR-Messungen verwendete man ein Varian XL100FT Spektrometer. Die ungefähren H-H-Kopplungskonstanten wurden für $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{Mo}$ (72) und $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{W}$ (73) aus Doppelresonanzexperimenten bestimmt und als Anfangswerte für eine Simulation benutzt. Teilspektrenanalyse und iterative Computersimulation (LAME) mit bis zu 60 diskreten Linienfrequenzen ergaben den endgültigen Parametersatz.

ESR-Messungen wurden mit einem Varian ESR-Spektrometer V4500 durchgeführt. Die Probelösungen wurden jeweils mittels einer speziellen Abfüllapparatur über eine D4-Fritte in das Proberöhrchen eingefüllt. Zur Aufnahme der IR-Spektren von KBr-Preßlingen verwendete man die Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 und 521.

3. Die Synthese des Cyclooctatetraens aus COD-1,5

3.1. Metallierungen von C₈-Ringolefinen mit n-BuLi·TMED

3.1.1. COD-1,5

a) 995,2 mg (9,21 mmol) COD-1,5 und 5,4 ml (35,8 mmol) TMED wurden unter Rühren mit 15 ml (35,1 mmol) einer 2,34 molaren BuLi-Lösung in Cyclohexan versetzt. Hierbei erwärmte sich der Ansatz auf ca. 50°C. Nach 12-stündigem Rühren bei 60°C wurde die Reaktionsmischung mit luftfreiem Wasser an der Gasbürette zersetzt. 332 ml Gas enthielten 8,46 mmol H₂ (91,8 % d.Th.). In der organischen Phase wurden nachgewiesen:

301 mg COTR-1,3,5 (2,84 mmol $\hat{=}$ 30,8 % d.Th.)

342 mg COTR-1,3,6 (3,22 mmol $\hat{=}$ 34,9 % d.Th.)

b) 15 ml (35,1 mmol) einer 2,34 molaren BuLi-Lösung in Cyclohexan wurden unter Eiskühlung mit 5,4 ml (35,8 mmol) TMED gemischt und bei -78°C mit 1,022 g (9,46 mmol) COD-1,5 versetzt. Nach 96-stündigem Rühren bei RT an der Gasbürette erhitzte man auf ca. 60°C, um gebildetes n-Butan zu verdampfen. Die 767 ml aufgefangenes Gas enthielten 27,47 mmol C₄H₁₀ (96,8 % d.Th.).

Die Reaktionsmischung wurde im ÖPV weitgehend eingeeengt und der Rückstand mit CdCl_2 oxidiert. Das Destillat enthielt neben 102 mg TMED noch 925 mg COT (8,89 mmol; 94,0 % d.Th.).

3.1.2. Darstellung von $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (20)

a) 857,5 mg (7,94 mmol) COD-1,5 und 5,0 ml (33,1 mmol) TMED wurden mit 20 ml (32,8 mmol) einer 1,64 molaren BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Nach 6-stündigem Rühren unter Rückfluß filtrierte man bei 60°C über eine D_4 -Fritte und lagerte das Filtrat 2 Tage lang bei -25°C. Der ausgefallene Kristallkuchen wurde durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit -78°C kaltem Pentan und Trocknen im HV isoliert.

Ausbeute: 2,3 g $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (6,57 mmol; 82,8 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Li}_2$ (354) Ber. Li 4,00 %, Gef. Li 4,27 %

b) Einer Suspension von 5,57 g (0,796 mol) Li-Sand in 350 ml Ether wurde die Lösung von 45 ml (0,400 mol) COT in 150 ml Ether so langsam zugetropft, daß die Mischung gerade unter Rückfluß siedete. Nach beendetem Zutropfen rührte man noch 2 h unter Rückfluß, verdünnte mit 300 ml Ether und setzte langsam 125 ml (0,830 mol) TMED zu. Man filtrierte die Suspension über eine D_4 -Fritte und extrahierte den Rückstand mit Ether. Bei -78°C kristallisierten aus dem Filtrat hellbraune Nadeln aus, die durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen im HV bei RT isoliert wurden.

Ausbeute: 115 g $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (0,328 mol; 82,6 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Li}_2$ (354) Ber. Li 4,00 %, Gef. Li 4,05 %

IR-Spektrum: siehe Tabelle S. 175

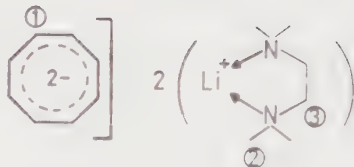
60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C)

Kerne δ Mult. Protonenzahl

1 6,43 s 8,4

2 1,72 s 23,4

3 1,37 s 8,3



3.1.3. COTR-1,3,5

1,365 g COTR-1,3,5 (12,43 mmol COTR; vgl. S. 116) und 4,5 ml (29,9 mmol) TMED wurden unter Rühren mit 16 ml (27,5 mmol) einer 1,72 molaren BuLi-Lösung in Cyclohexan versetzt. Hierbei erwärmte sich die Lösung unter orangeroter Färbung auf etwa 50°C . Nach 7-stündigem Rühren bei 60°C wurden flüchtige Bestandteile im ÖPV abkondensiert und der rotbraune, ölige Rückstand mit CdCl_2 oxidiert. Das Destillat enthielt neben einer Vielzahl von Substanzen im $n\text{C}_{12}$ - C_{20} -Retentionsbereich 186 mg COT (1,79 mmol; 14,4 % d.Th.).

3.1.4. COTR-1,3,6

924,7 mg COTR-1,3,6 (7,38 mmol COTR-1,3,6; vgl. S. 116) und 3 ml (19,9 mmol) TMED wurden unter Rühren mit 10,5 ml (18,06 mmol) einer 1,72 molaren BuLi-Lösung in Cyclohexan versetzt. Nach 10-minütigem Rühren bei RT waren bereits gelborange Kristallnadeln ausgefallen. Anschließend rührte man 12 h bei 60°C und kondensierte alle flüchtigen Bestandteile im ÖPV ab. Das resultierende orangefarbene Kristallisat wurde mit CdCl_2 oxidiert. Im Destillat waren

neben 1,4 mg COTR-1,3,5 noch 648 mg COT (6,23 mmol; 84,4 % d.Th.)
enthalten.

3.1.5. COD-1,3

1,0 g (9,26 mmol) COD-1,3 und 5,4 ml (35,8 mmol) TMED wurden
mit 15 ml (35,1 mmol) einer 2,34 molaren BuLi-Lösung in Cyclo-
hexan versetzt. Nach 6-stündigem Rühren unter Rückfluß zersetzte
man mit 10 ml luftfreiem H₂O. Die organische Phase enthielt ne-
ben mehreren Substanzen im n C₁₄-C₂₂-Bereich 433 mg Bicyclo-
[3.3.0]octen-2 (4,01 mmol; 43,3 % d.Th.) und 27 mg COD-1,3
(0,25 mmol; 2,7 % d.E.).

3.2. Versuche zur katalytischen COT-Synthese

3.2.1. COD-1,5 und Ethylen

Eine Lösung von 2,985 g (8,53 mmol) COTLi₂·2 TMED (20) in 43,6 g
(0,404 mol) COD-1,5 wurde in einem Autoklaven mit Glaseinsatz
bei 65°C unter 140 bar Ethylendruck gerührt. Nach 60 h war der
Druck auf 110 bar abgefallen. Der Autoklav wurde entspannt; eine
dem entweichenden Gas entnommene Probe enthielt 99,6 % C₂H₄ und
0,4 % Ar. Die resultierende Lösung wurde mit 10 ml luftfreiem H₂O
zersetzt.

Zusammensetzung der organischen Phase:

0,2 % COD-1,4	0,7 % COTR-1,3,5
97,5 % COD-1,5	0,8 % COTR-1,3,6
0,4 % Bicyclo[3.3.0]octen-2	

3.2.2. COD-1,5 und Butadien

Eine Lösung von 1,87 g (5,28 mmol) (20) in 38,4 g (0,356 mol) COD-1,5 wurde bei -78°C mit 68 ml (0,882 mol) flüssigem Butadien versetzt und in einem Autoklaven mit Glaseinsatz 18 Tage bei 100°C gerührt. Hierbei fiel der Druck von ursprünglich 15 bar auf 1 bar ab. (Vermutlich blieb der Autoklav über den langen Reaktionszeitraum nicht völlig dicht.) Man zersetzte die gelbe, trübe Lösung mit luftfreiem Wasser. Die organische Phase enthielt:

19,23 g COD-1,5 (0,178 mol; 50,1 % d.E.)

15,24 g Bicyclo[3.3.0]octen-2 (0,141 mol; 39,7 % d.Th.)

67 mg COTR-1,3,5 (0,63 mmol; 11,9 % d.Th.)

79 mg COTR-1,3,6 (0,75 mmol; 14,2 % d.Th.)

3.2.3. COD-1,5 und Styrol

Eine Suspension von 1,8 g (5,14 mmol) (20) in 13,2 g (0,122 mol) COD-1,5 versetzte man mit 28 ml (0,245 mol) Styrol, wobei eine tiefrote Lösung erhalten wurde. Nach jeweils 2-tägigem Rühren bei RT bzw. 80°C wurden Proben entnommen und hydrolysiert. Die Zusammensetzung der organischen Phasen lieferte jedoch keinerlei Hinweise auf eine Umwandlung des COD-1,5. Nach weiterem 3-tägigen Rühren bei 120°C wurde die nun viskose Lösung mit 10 ml Ethanol zersetzt. Im Destillat wurden nachgewiesen:

12,3 g COD-1,5 (0,114 mol; 93,2 % d.E.)

47 mg Bicyclo[3.3.0]octen-2 (0,44 mmol; 0,4 % d.Th.)

10,1 g Styrol (0,097 mol; 39,6 % d.E.)

184 mg COTR-1,3,5 (1,74 mmol; 33,8 % d.Th.)

147 mg COTR-1,3,6 (1,39 mmol; 27,0 % d.Th.)

11,5 g Rückstand löste man in einer Mischung aus Toluol und 5n HCl. Die neutralisierte und über Na_2SO_4 getrocknete organische Phase wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand im HV getrocknet. Auswaage: 11,0 g Polystyrol (IR) (43,2 % d.Th.)

3.3. COD-1,5 und Alkaliorganyle abgestufter Basizität

3.3.1. $\emptyset_2\text{CHLi}$

Eine Lösung von 6,088 g (36,24 mmol) Diphenylmethan in 5,3 ml (35,2 mmol) TMED wurde unter Eiskühlung mit 20 ml (34,4 mmol) einer 1,72 molaren BuLi-Lösung in Cyclohexan versetzt. Hierbei erfolgte ein momentaner Farbumschlag nach dunkelrot. Nach 90-minütigem Rühren bei 60°C gab man 1,032 g (9,56 mmol) COD-1,5 zu und hielt bei 60°C. Nach 60 h wurde die klare, tiefrote Lösung mit luftfreiem Wasser zersetzt. 78,5 ml Gas enthielten 0,31 mmol H_2 (3,2 % d.Th.). In der organischen Phase waren:

1,00 g COD-1,5 (9,26 mmol; 96,9 % d.E.)

12,4 mg Bicyclo[3.3.0]octen-2 (0,12 mmol; 1,3 % d.Th.)

6,11 g Diphenylmethan (36,37 mmol; 100,4 % d.E.)

3.3.2. $\emptyset\text{CH}_2\text{Li}$

a) 675,6 mg (6,26 mmol) COD-1,5 wurden mit einer Lösung von 3,913 g (18,3 mmol) $\emptyset\text{CH}_2\text{Li}$.TMED in 60 ml Toluol versetzt und die klare, tiefrote Lösung 60 h bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen versetzte man die rotgelbe Suspension mit luftfreiem Wasser. 169 ml Gas enthielten 3,15 mmol H_2 (51,6 % d.Th.).

In der organischen Phase wurden nachgewiesen:

10,9 mg COD-1,5 (0,10 mmol; 1,6 % d.E.)
200,6 mg Bicyclo[3.3.0]octen-2 (1,86 mmol; 29,7 % d.Th.)
137,0 mg Ethylbenzol (1,29 mmol; 20,6 % d.Th.)
112,1 mg COTR-1,3,5 (1,06 mmol; 16,9 % d.Th.)
103 mg COTR-1,3,6 (0,97 mmol; 15,5 % d.Th.)

Bei einer Umsetzung in Benzol ergab sich keine wesentliche Änderung der Produktverteilung.

b) 595,7 mg (5,52 mmol) COD-1,5 wurden mit einer Lösung von 3,574 g (16,7 mmol) OCH_2Li -TMED in 60 ml Toluol versetzt und 60 h bei 60°C gerührt. Anschließend kondensierte man flüchtige Bestandteile im Vakuum ab. Das Destillat enthielt:

417,9 mg TMED (3,6 mmol; 20,5 % d.Th.)
184,4 mg Bicyclo[3.3.0]octen-2 (1,71 mmol; 30,9 % d.Th.)
131,9 mg Ethylbenzol (1,24 mmol; 22,9 % d.Th.)

Der nichtflüchtige Rückstand wurde mit CdCl_2 oxidiert. Im Destillat waren 207,8 mg COT (2,0 mmol; 36,2 % d.Th.).

3.3.3. OLi

3,255 g (38,7 mmol) salzfreies OLi wurden in 60 ml Cyclohexan suspendiert und durch Zugabe von 12 ml (79,7 mmol) TMED in Lösung gebracht. Nach Zusatz von 1,6 ml (13,1 mmol) COD-1,5 rührte man 4 Tage bei RT. Die gelbe Lösung wurde mit luftfreiem Wasser zer-
setzt. 49 ml freigesetztes Gas enthielten 0,1 mmol H_2 (0,8 % d.Th.).

In der organischen Phase wurden nachgewiesen:

18,7 mg COD-1,3 (0,17 mmol; 1,3 % d.Th.)
6,5 mg COD-1,4 (0,06 mmol; 0,5 % d.Th.)
1,33 g COD-1,5 (12,3 mmol; 93,0 % d.E.)
11,6 mg Bicyclo[3.3.0]octen-2 (0,11 mmol; 0,8 % d.Th.)
 $\left. \begin{array}{l} 3,8 \text{ mg COTR-1,3,5} \\ 1,8 \text{ mg COTR-1,3,6} \end{array} \right\} 5,6 \text{ mg (0,05 mmol; 0,4 \% d.Th.)}$

3.3.4. $\emptyset_2\text{CHNa}$

2,474 g (24,74 mmol) salzfreies $\emptyset\text{Na}$ suspendierte man in einer Mischung aus 4,336 g (25,81 mmol) Diphenylmethan und 20 ml Benzol. Nach Zusatz von 7,7 ml (51,1 mmol) TMED erhielt man unter Erwärmung eine dunkelrote Lösung, die 90 min bei RT gehalten wurde. Die ausgefallenen, säulenförmigen Kristalle gingen bei 60°C in Lösung; nach Zugabe von 835,9 mg (7,74 mmol) COD-1,5 wurde 72 h bei 60°C gerührt und schließlich mit Methanol zersetzt. 76,5 ml Gas enthielten 0,013 mmol H_2 (1,6 % d.Th.).

Im Destillat waren:

470,1 mg COD-1,3 (4,35 mmol; 56,2 % d.Th.)
74,3 mg COD-1,5 (0,69 mmol; 8,9 % d.E.)
244,7 mg Bicyclo[3.3.0]octen-2 (2,27 mmol; 29,3 % d.Th.)

3.3.5. $\emptyset\text{CH}_2\text{Na}$

3,743 g (37,43 mmol) salzfreies $\emptyset\text{Na}$ wurden in 50 ml Toluol suspendiert und 12 ml (79,7 mmol) TMED zugesetzt. Unter leichter Erwärmung bildete sich eine tiefrote Lösung mit orangegelben, stäbchenförmigen Kristallen. Nach 2-stündigem Rühren bei RT wurde auf

60°C aufgeheizt und der klaren, tiefroten Lösung 1,247 g (11,5 mmol) COD-1,5 in 20 ml Toluol zugesetzt. Nach 60-stündigem Rühren bei 60°C zersetzte man die trübe Lösung mit luftfreiem Wasser. 358 ml freigesetztes Gas enthielten 11,46 mmol H₂ (99,7 % d.Th.).

In der organischen Phase waren:

1,15 g Bicyclo[3.3.0]octen-2 (10,65 mmol; 92,2 % d.Th.)

3,6 mg Ethylbenzol (0,03 mmol; 0,3 % d.Th.)

44,8 mg COTR-1,3,5 (0,42 mmol; 3,7 % d.Th.)

12,5 mg COTR-1,3,6 (0,12 mmol; 1,0 % d.Th.)

3.3.6. ØNa

a) 0,94 g (9,4 mmol) salzfreies ØNa wurden in ca. 20 ml Cyclohexan suspendiert und mit 3,0 ml (19,9 mmol) TMED versetzt. Der klaren, grünbraunen Lösung setzte man 0,4 ml (3,27 mmol) COD-1,5 zu. Nach 4-tägigem Rühren bei RT wurden flüchtige Bestandteile im Vakuum abkondensiert.

Das Destillat enthielt:

1,59 g TMED (13,7 mmol; 68,8 % d.Th.)

0,728 g C₆H₆ (9,33 mmol; 99,3 % d.Th.)

Der kristalline Rückstand wurde in ca. 30 ml Cyclohexan aufgenommen und mit luftfreiem Wasser zersetzt. 138 ml Gas enthielten 2,53 mmol H₂ (80,7 % d.Th.).

In der organischen Phase waren:

20,9 mg COD-1,3 (0,19 mmol; 5,8 % d.Th.)

25,1 mg COD-1,4 (0,23 mmol; 7,0 % d.Th.)

118,9 mg COTR-1,3,5 (1,12 mmol; 34,3 % d.Th.)

106,7 mg COTR-1,3,6 (1,01 mmol; 30,8 % d.Th.)

b) Einer Lösung von 2,424 g (24,24 mmol) salzfreiem ONa in ca. 50 ml Cyclohexan und 8,5 ml (56,42 mmol) TMED wurden 824,3 mg (7,63 mmol) COD-1,5 zugesetzt. Nach 5-stündigem Rühren bei 60°C war eine orangerote Suspension entstanden, die im Vakuum eingengt wurde. Den nichtflüchtigen Rückstand oxidierte man mit CdCl_2 . Das Destillat enthielt:

1,10 g TMED (9,48 mmol; 16,8 % d.E.)

0,612 g COT (5,89 mmol; 77,2 % d.Th.)

3.3.7. Darstellung von $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (27)

a) Einer Lösung von 2,552 g (25,52 mmol) salzfreiem ONa in 50 ml Hexan und 10 ml (66,4 mmol) TMED setzte man 855,6 mg (7,92 mmol) COD-1,5 zu und rührte 60 h bei 60°C . Nach dem Einengen im ÖPV wurde der Rückstand mit 60°C warmem Toluol extrahiert. Aus der tiefroten Lösung kristallisierten bei -78°C gelbe Nadeln aus, die durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen im HV isoliert wurden.

Ausbeute: 1,833 g $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (4,8 mmol; 60,6 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Na}_2$ (386) Ber. Na 12,04 %, Gef. Na 11,2 %

b) Eine Suspension von 32,1 g (0,214 mol) COTNa_2 in 700 ml Toluol versetzte man mit 90 ml (0,597 mol) TMED, rührte 2 h bei 80°C und filtrierte die rotbraune, heiße Lösung über eine D4-Fritte. Das Filtrat wurde 24 h bei -78°C aufbewahrt. Die ausgeschiedenen Kristallnadeln isolierte man durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Ether und Trocknen im HV bei RT.

Ausbeute: 63 g $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (0,165 mol; 77,1 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Na}_2$ (386) Ber. Na 12,04 %, Gef. Na 12,16 %

IR-Spektrum: siehe Tabelle S. 175

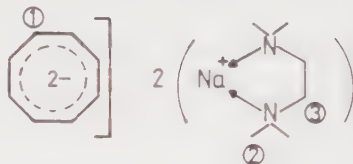
60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C):

Kerne δ Mult. Protonenzahl

1 6,61 s 8,2

2 1,53 s 23,6

3 1,29 s 8,2



3.3.8. Thermische Spaltung von $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$

22,8 g (59,7 mmol) $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ wurden im HV innerhalb von 5 h vorsichtig auf 100°C erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gehalten. Hierbei zerfielen die rötlichen Kristallnadeln zu einem grauen Pulver.

Ausbeute: 9,1 g COTNa_2 (IR; 60,7 mmol; 101,6 % d.Th.)

Destillat: 13,6 g TMED (GC: 99,9 %; 117,2 mmol; 98,2 % d.Th.)

3.4. Die Oxidation des COT-Dianions mit Sauerstoff

Eine Ampulle mit einer ausgewogenen Menge $\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (20) bzw. $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (27) und einem Rührmagneten wurde bis zu einer Markierung mit 50-80 ml Benzol bzw. Pentan aufgefüllt. Das Gefäß wurde evakuiert und bei der betreffenden Reaktionstemperatur über eine Gasbürette so lange Sauerstoff zugegeben, bis keine weitere Gasaufnahme zu beobachten war. Nach Filtration und Zugabe von 500 μl (351 mg) n-Octan wurde im Vakuum destilliert. Die Filtrationsrückstände suspendierte man in Toluol und zersetzte sie durch Zutropfen von Ethanol und Wasser.

In einem entsprechenden Blindversuch wurde die Löslichkeit des Sauerstoffs im gleichen Volumen des jeweiligen Lösungsmittels bestimmt.

- a) Eine Lösung von 4,296 g (11,93 mmol) (20) in Benzol reagierte bei RT unter leichter Erwärmung mit 382,7 ml (15,72 mmol; 1,32 O₂/COTLi₂) Sauerstoff und unter Abscheidung eines gelbbraunen Niederschlags. Im Destillat wurden nachgewiesen:
- 2,512 g TMED (21,65 mmol; 90,8 % d.Th.)
0,972 g COT (9,35 mmol; 78,3 % d.Th.)
- b) Eine Suspension von 4,966 g (14,19 mmol) (20) in Pentan nahm bei -25°C im Laufe von 12 h 434 ml (17,7 mmol; 1,25 O₂/COTLi₂) Sauerstoff auf. Hierbei schied sich ein gelbbrauner Niederschlag ab. Im Destillat waren:
- 3,065 g TMED (26,4 mmol; 93,1 % d.Th.)
1,29 g COT (12,36 mmol; 87,1 % d.Th.)
- c) Eine Suspension von 3,076 g (8,79 mmol) (20) in Pentan nahm bei -78°C innerhalb von 2 h 306 ml (12,67 mmol; 1,44 O₂/COTLi₂) Sauerstoff auf. Das Destillat enthielt:
- 1,487 g TMED (12,82 mmol; 72,9 % d.Th.)
0,922 g COT (8,87 mmol; 100,9 % d.Th.)
- d) Eine Lösung von 4,10 g (10,73 mmol) (27) in Benzol reagierte bei RT unter leichter Erwärmung und Abscheidung eines gelbbraunen Niederschlags mit 405 ml (16,7 mmol; 1,56 O₂/COTNa₂) Sauerstoff. Im Destillat waren:
- 2,252 g TMED (19,41 mmol; 90,5 % d.Th.)
0,969 g COT (9,32 mmol; 86,9 % d.Th.)

e) Eine Lösung von 5,60 g (14,66 mmol) (27) in Benzol nahm bei +5°C 23,68 mmol (1,62 O₂/COTNa₂) Sauerstoff auf. Das Destillat enthielt:

3,18 g TMED (27,42 mmol; 93,5 % d.Th.)

1,37 g COT (13,14 mmol; 89,6 % d.Th.)

f) Eine Suspension von 4,66 g (13,31 mmol) (20) in ca. 60 ml Pentan wurde bei -78°C unter Vakuum gesetzt. Anschließend gab man über eine Gasbürette 162,5 ml (6,7 mmol) Sauerstoff zu, ließ langsam auftauen und rührte noch 6 Tage bei RT. Nach Zersetzung mit luftfreiem Wasser enthielt die organische Phase:

311 mg COTR-1,3,5 (2,93 mmol; 22,0 % d.Th.)

211 mg COTR-1,3,6 (1,99 mmol; 15,0 % d.Th.)

600 mg COT (5,77 mmol; 43,4 % d.Th.)

3.5. Die stöchiometrische Synthese des Cyclooctatetraens

a) Phenylnatrium⁵⁰⁾

In einem 500-ml-Dreihalskolben, versehen mit einem hochtourigen Rührer (Dispergator), Innenthermometer sowie Rückflußkühler mit Kupferrohrspirale und Gasanschluß, versetzt man 105 g (4,57 mol) frisch geschnittenes Natrium mit 300 ml olefinfreiem Octan und 0,7 ml Ölsäure. Anschließend wird mit einem Ölbad so lange zum Sieden erhitzt, bis das Natriummetall geschmolzen ist. Man läßt auf 105°C abkühlen und rührt bei dieser Temperatur 5 min mit höchster Tourenzahl (ca. 20000 Upm). Nun entfernt man das Ölbad und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. (Keinesfalls darf während des Abkühlens gerührt werden, da sonst dispergiertes Na wieder zusammenballt.) Mittels eines Hebers aus Kupferrohr überführt man

die Dispersion in einen 2-l-Dreihalskolben, der mit vakuumdichtem Rührer, 500-ml-Tropftrichter sowie einem Rückflußkühler mit Kupferrohrspirale und Gasanschluß versehen ist. Man spült mit olefinfreiem Pentan nach und füllt auf insgesamt 1 l Volumen auf. Anschließend tropft man unter gutem Rühren so langsam eine Lösung von 200 ml (221 g; 1,967 mol) Chlorbenzol in 200 ml olefinfreiem Pentan zu, daß die Reaktionsmischung gerade unter Rückfluß siedet⁺⁾ . Nach beendeter Reaktion läßt man auf Raumtemperatur abkühlen.

b) Die Metallierung von COD-1,5

In die nach a) dargestellte blauschwarze Suspension des Phenylnatriums läßt man unter gutem Rühren 550 ml (3,65 mol) TMED zügig einlaufen, wobei das ONa unter leichter Erwärmung mit rotbrauner Farbe in Lösung geht. Nach 5 min setzt man 68 ml (0,555 mol) COD-1,5 zu. Die Reaktionsmischung erwärmt sich langsam bis zum Sieden, gleichzeitig erfolgt ein Farbumschlag nach gelbbraun. Man rührt noch 12 h bei RT, entfernt Rückflußkühler und Tropftrichter und zieht im ÖPV hinter einem Schutzschild alle flüchtigen Bestandteile in einen mit Aceton/Trockeneis gekühlten 2-l-Zweihalskolben ab. Das feste, blaugraue Reaktionsprodukt wird dann vorsichtig

⁺⁾ Bereits die Zugabe der ersten Tropfen Chlorbenzol-Lösung muß mit Dunkelfärbung der Reaktionsmischung und Temperaturanstieg verbunden sein. Anderenfalls darf unter keinen Umständen weiteres Reagenz zugetropft werden. Die Reaktion ist dann durch Zusatz von Pentanol zu starten⁵⁰⁾ (Reaktionszeit ca. 6 h).

mit einem Spatel aufgelockert und der Vakuumrührer vorsichtig entfernt. Anschließend trocknet man bei 50°C noch 3 h im ÖPV (Schuttschild).

c) Cyclooctatetraen

In den das nach b) dargestellte Reaktionsprodukt enthaltenden Dreihalskolben setzt man einen Metallflügelrührer mit KPG-Führung ein⁺⁾ und nimmt in 1 l Ether auf. Man kühlt die gut gerührte Suspension auf -10°C ab, setzt einen 500-ml-Tropftrichter auf und tropft zwischen -10°C und 0°C 350 ml (3,425 mol) Nitrobenzol zu⁺⁺⁾. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur kommen, wobei das braune Reaktionsgemisch erstarrt. Nach 12-stündigem Stehen zersetzt man das feste Reaktionsprodukt unter Eiskühlung mit zerstoßenem Eis. Es bilden sich zwei flüssige Phasen aus. Man setzt unter Rühren soviel Eiswasser zu, bis sich der braune Feststoff völlig gelöst hat, trennt die wäßrige Phase ab und extrahiert sie zweimal mit Ether. Die vereinigten etherischen Phasen werden unter Eiskühlung portionsweise mit konz. HCl angesäuert; eventuell abgeschiedenes TMED-Hydrochlorid wird durch Zusatz von Wasser wieder in Lösung gebracht. Wiederum wird die wäßrige Phase abgetrennt und zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden

⁺⁾ Bei der Umsetzung mit Nitrobenzol entsteht eine zähflüssige Reaktionsmischung. Die Verwendung eines starken Rührmotors ist notwendig.

⁺⁺⁾ Als Kühlbad wurde eine Mischung von n-Paraffinen (C₁₀-C₁₃, BP AG) und Trockeneis verwendet.

mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Filtration zieht man den Ether bei 0°C (Eisbad) im Wasserstrahlvakuum in einen mit Aceton/Trockeneis gekühlten 2-l-Zweihalskolben ab. Das resultierende rote Öl wird in einen 500-ml-Kolben umgefüllt und unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Man verwendet bei einem Rücklaufverhältnis von 10:1 eine 1,5 x 50 cm silberspiegelte Vakuummantel-Füllkörperkolonne, die mit Glaswendeln (3 mm) gefüllt ist. Während der Destillation wird die Flüssigkeit magnetisch gerührt und mittels eines Ölbad es aufgeheizt. Zwischen 56°C und 64°C gehen bei 40 Torr 46 g (50 ml) eines gelben Öls ($n_D^{25} = 1,5348$) über, das nach gaschromatographischer Analyse zu 99 % aus Cyclooctatetraen besteht. Die Ausbeute an Cyclooctatetraen beträgt damit 45,5 g (0,438 mol; 78,8 % d.Th.)⁺).

4. Die Reaktion der isomeren Cyclododecatriene mit n-BuLi·TMED

4.1. Umsetzung mit 4 Äquivalenten BuLi·TMED

4.1.1. ttt-CDT

25 ml (45,5 mmol) einer 1,82 molaren BuLi-Lösung in Pentan vermischte man unter Eiskühlung mit 7 ml (46,5 mmol) TMED und setzte

⁺) Zwischen 64°C und 110°C gehen bei 40 Torr weitere 3 g einer gelben Flüssigkeit über, die nach GC-Analyse neben Nitrobenzol 80 % Cyclooctatetraen enthält. Damit erhöht sich die Gesamtausbeute auf 48 g (0,461 mol; 83 % d.Th.).

anschließend 1,743 g (10,76 mmol) ttt-CDT zu. Nach 72-stündigem Rühren bei RT war eine rote Lösung mit wenig gelbem Niederschlag entstanden, die mit luftfreiem Wasser zersetzt wurde. 450 ml freigesetztes Gas enthielten 0,37 mmol H_2 (1,7 % d.Th.).

In der organischen Phase waren:

1,511 g ttt-CDT (9,33 mmol; 86,7 % d.E.)

20,5 mg ttc-CDT (0,13 mmol; 1,2 % d.Th.)

120,9 mg Σ restl. C_{12} -Isomere (6,9 % d.Th.)

4.1.2. ttc-CDT

Eine bei 0°C bereitete Mischung aus 25 ml (45,5 mmol) einer 1,82 molaren BuLi-Lösung in Pentan und 7 ml (46,5 mmol) TMED wurde mit 1,752 g (10,8 mmol) ttc-CDT vermischt. Nach 72-stündigem Rühren bei RT wurde die tiefrote Lösung mit luftfreiem Wasser zersetzt. 200 ml freigesetztes Gas enthielten 0,84 mmol H_2 (3,9 % d.Th.). In der organischen Phase wurden nachgewiesen:

100,7 mg ttt-CDT (0,62 mmol; 5,8 % d.Th.)

838,2 mg ttc-CDT (5,17 mmol; 47,8 % d.E.)

7,7 mg tcc-CDT (0,05 mmol; 0,4 % d.Th.)

49,4 mg ccc-CDT (0,30 mmol; 2,8 % d.Th.)

602,5 mg Σ restl. C_{12} -Isomere (34,4 % d.Th.)

4.1.3. tcc-CDT

Eine Mischung aus 1,62 g (10 mmol) tcc-CDT und 6,9 ml (49,7 mmol) TMED wurde unter Eiskühlung mit 25 ml einer 1,82 molaren BuLi-Lösung in Pentan versetzt. Nach 96-stündigem Rühren bei RT hatte sich eine tiefrote Lösung mit geringen Mengen eines gelben

Niederschlag gebildet, die mit luftfreiem Wasser zersetzt wurde.

Hierbei entstanden 141 ml Gas mit 0,8 mmol H_2 (4,0 % d.Th.).

Die organische Phase enthielt:

107,1 mg ttc-CDT (0,66 mmol; 6,6 % d.Th.)

674,8 mg tcc-CDT (4,17 mmol; 41,7 % d.E.)

467,3 mg ccc-CDT (2,88 mmol; 28,8 % d.Th.)

186,5 mg Σ restl. C_{12} -Isomere (11,5 % d.Th.)

4.1.4. ccc-CDT

Eine bei 0°C bereitete Mischung aus 15 ml (24,9 mmol) einer 1,66 molaren BuLi-Lösung in Hexan und 3,8 ml (25,22 mmol) TMED wurde mit 886,4 mg (5,47 mmol) ccc-CDT vereinigt und 72 h bei RT gerührt. Man zersetzte die tiefrote, trübe Lösung mit luftfreiem Wasser. 76 ml freigesetztes Gas enthielten 0,24 mmol H_2 (2,2 % d.Th.). In der organischen Phase waren:

3,3 mg ttc-CDT (0,02 mmol; 0,4 % d.Th.)

389,5 mg tcc-CDT (2,40 mmol; 44,0 % d.Th.)

453,4 mg ccc-CDT (2,80 mmol; 51,2 % d.E.)

35,1 mg Σ restl. C_{12} -Isomere (4,0 % d.Th.)

4.2. Metallierung von tcc-CDT mit einem Äquivalent BuLi·TMED

1,85 g (11,42 mmol) tcc-CDT und 1,8 ml (11,95 mmol) TMED wurden unter Eiskühlung mit 6,9 ml (11,45 mmol) einer 1,66 molaren BuLi-Lösung in Hexan versetzt und 24 h bei RT gerührt. Anschließend ließ man die tiefrote Lösung bei 0°C in 10 ml D_2O langsam eintropfen.

Ergebnisse der GC-MS-Kopplungsanalyse: s. theor. Teil, S. 29

5. Die Umsetzung von COT mit Lithiumorganyleen

5.1. Synthese von n-Butylcyclooctatetraen

100 ml einer 1,72 molaren BuLi-Lösung (172 mmol) in Cyclohexan versetzte man unter Eiskühlung langsam mit 27 ml (179 mmol) TMED und tropfte anschließend bei RT 9 ml (80,05 mmol) COT in 30 ml Cyclohexan zu. Hierbei konnte an der Eintropfstelle eine dunkelrote Färbung beobachtet werden, die aber sofort in orangegelb umschlug. Nach 60-stündigem Rühren destillierte man alle flüchtigen Bestandteile im HV ab. Das resultierende rotbraune Öl wurde in Ether aufgenommen und portionsweise mit 19,4 g (106 mmol) CdCl_2 versetzt. Unter leichtem Sieden des Lösungsmittels erhielt man eine schwarzbraune Suspension. Nach 72-stündigem Rühren bei RT wurde abfiltriert und das Filtrat mit verd. H_2SO_4 gewaschen, neutralisiert und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels fraktionierte man das resultierende gelbe Öl bei 3 Torr über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne.

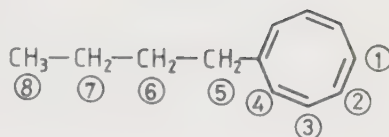
Fraktion	T °C	Menge	% COT	% $\text{C}_{12}\text{H}_{16}$	% $\text{n-C}_{14}\text{H}_{30}$ ⁺⁾
1	63-65	7,4 g	0,3	98,9	-
2 ⁺⁾	65-71	2,25 g	0,3	76,4	20,7
3	71-80	3,3 g	-	15,9	76,5

⁺⁾ 8 ml n-Tetradecan als Schieber zugesetzt

Ausbeute: 9,56 g n-Butylcyclooctatetraen (59,77 mmol; 74,7 % d.Th.)

100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C):

Kerne	δ	Mult.	Protonenzahl
1, 2, 3	5,7	"m"	5,0
4	5,5	"m"	1,8
5	1,95	t	1,9
6, 7	1,33	m	4,2
8	0,87	t	3,1



IR-Spektrum: identisch mit 55)

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 120°C

Charakteristische Massen: m/e 160 MP

131 MP- C_2H_5

117 MP- C_3H_7

5.2. Synthese von ϕCOT

Die Darstellung von $\phi\text{Li}\cdot\text{TMED}$ erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von W.N. Smith¹⁰⁷⁾.

200 ml einer 1,52 molaren BuLi-Lösung (304 mmol) in Benzol wurden portionsweise mit 47 ml (312 mmol) TMED versetzt und 45 min bei 60°C gerührt. Anschließend tropfte man bei 70°C innerhalb von 2 h 16,6 ml (147,6 mmol) COT in 60 ml Benzol zu und rührte noch 45 min bei 70°C . Die benzolische Lösung versetzte man nach Rühren über Nacht bei RT portionsweise mit 32 g (174,4 mmol) CdCl_2 . Nach 4-tägiger Reaktionszeit bei RT wurde vom gebildeten Niederschlag abfiltriert, mit 5n H_2SO_4 gewaschen, neutralisiert und getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende dunkelrote

Öl wurde bei 0,9 Torr fraktioniert. Zwischen 105°C und 107°C gingen 12,9 g einer orangegelben Flüssigkeit über.

Zusammensetzung des Destillates:

97,0 % $\emptyset$ COT (12,5 g; 69,5 mmol; 47,1 % d.Th.)

$\left. \begin{array}{l} 1,0 \% \\ 0,5 \% \end{array} \right\} \text{ Isomere des } \emptyset_2\text{COT (0,194 g; 0,76 mmol)}$
MG = 256 (Komb. GC/MS)

100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C):

Phenyl-H: δ = 7,0 - 7,4 (3,3 H)

Vinyl-H: δ = 5,6 - 6,2 (6,7 H)

IR-Spektrum: identisch mit ^{54a)}

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 120°C

Charakteristische Massen: m/e 180 MP

165 MP-15

102 MP- C_6H_6

5.3. Synthese von $\emptyset\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (36a)

3,666 g (20,37 mmol) Phenylcyclooctatetraen wurden in etwa 50 ml Ether und 12 ml (79,66 mmol) TMED gelöst und bei -78°C mit 290,7 mg (41,58 mmol) Li-Sand versetzt. Man erwärmte innerhalb von 12 h langsam auf RT, filtrierte die trübe Lösung über eine D4-Fritte und engte auf ein Volumen von ca. 40 ml ein. Bei -78°C fielen gelbe Kristalle aus, die durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Ether und Trocknen im ÖPV (RT) isoliert wurden.

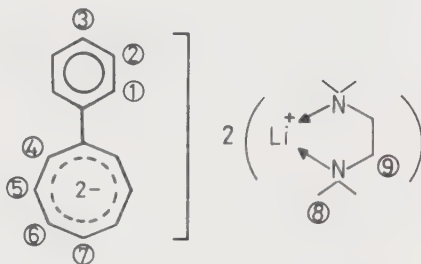
Ausbeute: 6,7 g $\phi\text{COTLi}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ (15,73 mmol; 77,2 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Li}_2$ (426) Ber. Li 3,29 %, Gef. Li 3,26 %

IR-Spektrum: siehe Tabelle S. 175

80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C):

Kerne	δ	Mult.	Protonenzahl
1	8,20	m	1,7
2	7,53	m	2,0
3	7,09	m	0,9
4	~6,85	d	2,0
5 - 7	6,7-6,1	"m"	5,4
8	1,66	s	23,7
9	1,31	s	8,3



$$J_{4,5} = 11 \text{ Hz} \pm 1$$

5.4. Die Reaktion von COT mit 2 Äquivalenten $\phi\text{Li} \cdot \text{TMED}$

5.4.1.

100 ml einer 1,52 molaren BuLi-Lösung (152 mmol) in Benzol wurden portionsweise mit 23,5 ml (156 mmol) TMED versetzt und 45 min bei 60°C gerührt. Anschließend tropfte man bei 70°C innerhalb von 90 min 8,5 ml (75,6 mmol) COT in 30 ml Benzol zu und rührte noch 45 min bei 70°C . Nach Rühren über Nacht bei RT wurden die flüchtigen Bestandteile im HV abdestilliert und das resultierende zähe Öl in 100 ml Ether und 30 ml TMED gelöst. Nach Filtration über eine D4-Fritte kühlte man die klare Lösung auf -78°C ab. Die ausgefallenen, gelbbraunen Kristalle wurden durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit kaltem Ether und Trocknen im ÖPV (RT) isoliert.

Ausbeute: 17,9 g

Analyse: Ber. für (36a) 3,29 % Li, Gef. 3,38 % Li

IR-Spektrum: $\hat{=}$ (36a) bis auf Intensitätsunterschiede

80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C): Signale von (36a); zusätzliches Singulett bei $\delta = 6,44$: COT^{2-}

Oxidation mit CdCl_2 :

4,2 g Reaktionsprodukt wurden mit 2,2 g CdCl_2 in Ether umgesetzt.

Das Destillat enthielt:

0,249 g COT (2,40 mmol)

1,08 g $\emptyset\text{COT}$ (5,98 mmol)

$\left. \begin{array}{l} 11,1 \text{ mg} \\ 5,0 \text{ mg} \end{array} \right\} \text{Isomere des } \emptyset_2\text{COT (0,06 mmol)}$

$\Sigma\text{C}_8\text{-Ringe} = 8,38 \text{ mmol (80,7 \% d.Th.)}$

5.4.2.

100 ml einer 1,52 molaren BuLi-Lösung (152 mmol) in Benzol wurden entsprechend 5.4.1. mit 23,5 ml (156 mmol) TMED und 8,5 ml (75,6 mmol) COT umgesetzt. Die resultierende rotbraune benzolische Lösung oxidierte man mit CdCl_2 . Das Destillat enthielt:

1,50 g COT (14,42 mmol; 19,1 % d.E.)

8,15 g $\emptyset\text{COT}$ (45,28 mmol; 59,9 % d.Th.)

$\left. \begin{array}{l} 221 \text{ mg} \\ 137 \text{ mg} \end{array} \right\} \text{Isomere des } \emptyset_2\text{COT} \left\{ \begin{array}{l} (0,86 \text{ mmol; } 1,1 \% \text{ d.Th.}) \\ (0,53 \text{ mmol; } 0,7 \% \text{ d.Th.}) \end{array} \right.$

6. Ni(O)-Komplexe des Phenylcyclooctatetraens

6.1. Synthesen von $(\text{COT})_2\text{Ni}$ (39)

6.1.1. aus CDTNi

Einer Lösung von 3,1 g (14,0 mmol) CDTNi in 30 ml Ether wurden bei -78°C 6,5 g COT (97 %; 35,0 mmol) in 20 ml Ether zugesetzt. Unter Rühren ließ man langsam bis auf RT auftauen. Hierbei bildete sich ein feinkristallines, orangefarbenes Pulver, welches auf einer D4-Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet wurde.

Ausbeute: 5,2 g $(\text{COT})_2\text{Ni}$ (12,5 mmol; 89,3 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (419) Ber. Ni 14,08 %, Gef. Ni 12,9 %

Das Filtrat wurde im HV destilliert.

Im Destillat wurden nachgewiesen:

2,404 g ttt-CDT (14,8 mmol; 106 % d.Th.)

1,334 g COT (7,4 mmol)

umgesetztes COT : 27,6 mmol (1,97 COT/Ni)

6.1.2. aus (COD) $_2\text{Ni}$

6,0 g (21,8 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ wurden in ca. 20 ml Toluol suspendiert. Bei der Zugabe von 9,1 g COT (97 %; 49,0 mmol) ging der Komplex langsam mit orangeroter Farbe in Lösung. Nach 12-stündigem Rühren bei RT war ein orangeroter Niederschlag ausgefallen, der nach Etherzusatz auf einer D3-Fritte gesammelt, mehrmals mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet wurde.

Ausbeute: 6,9 g $(\text{COT})_2\text{Ni}$ (16,5 mmol; 75,5 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (419) Ber. Ni 14,08 %, Gef. Ni 14,1 %

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{C}}' = 1620 \text{ cm}^{-1}$

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 180°C (Zersetzung)

Charakteristische Massen: m/e 180 (MP $\emptyset\text{COT}$)

Bestimmung des verdrängten Cyclooctadiens: Eine Lösung von 1,59 g (5,78 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ in Toluol wurde bei -78°C mit einem Überschuß an $\emptyset\text{COT}$ versetzt. Nach 48-stündigem Rühren bei RT bzw. 12-stündigem Rühren bei 50°C wurden alle flüchtigen Bestandteile im HV abdestilliert. Im Destillat waren:

1,136 g COD-1,5 (10,5 mmol; 90,8 % d.Th.)

6.2. Synthese von $(\emptyset\text{COTNi})_2$ (40)

5,55 g (20,18 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ suspendierte man in ca. 80 ml Toluol und setzte 7,74 g $\emptyset\text{COT}$ (97 %ig, 41,7 mmol) zu. Die resultierende rote Lösung wurde 40 h bei 40°C gerührt und noch 1 h bei 80°C gehalten. Die nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen 7,7 g eines braunen Rückstandes wurden aus 80°C warmem Toluol umkristallisiert. Beim langsamen Abkühlen auf -78°C schieden sich schwarze Kristalle ab, die durch Abhebern der Mutterlauge, Waschen mit Ether und Trocknen im HV isoliert wurden.

Ausbeute: 2,0 g $(\emptyset\text{COTNi})_2$ (4,18 mmol; 41,7 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}_2$ (478) Ber. Ni 24,7 %, Gef. Ni 25,9 %

IR-Spektrum: keine Bande im Doppelbindungsgebiet $>1600 \text{ cm}^{-1}$

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 180°C (Zersetzung)

Charakteristische Massen: m/e 180 (MP $\emptyset\text{COT}$)

Aus der Mutterlauge fielen nach längerem Stehen bei RT orangerote Kristalle aus, die durch Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen mit Ether und Trocknen im ÖPV isoliert wurden.

Ausbeute: 3,3 g $(\text{COT})_2\text{Ni}$ (7,88 mmol; 39,0 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Ni}$ (419) Ber. C 80,19 %, H 5,73 %, Ni 14,08 %

Gef. C 80,32 %, H 5,68 %, Ni 14,02 %

7. Darstellung von Cyclooctatetraen-Titankomplexen aus COD-1,5

7.1. Synthese von $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMED}$

Einer Mischung von 150 ml Toluol und 96 ml (0,637 mol) TMED wurden bei -25°C 70 ml frisch destilliertes TiCl_4 zugetropft. Man ließ langsam auf RT kommen, rührte die zähe Suspension noch 2 h, verdünnte mit 200 ml Ether und sammelte den gelben, feinkristallinen Niederschlag auf einer D3-Fritte. Nach Waschen mit Ether und Trocknen im ÖPV erhielt man 198 g $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMED}$ (0,647 mol; 102 % d.Th.).

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Ti}$ (306) Ber. Ti 15,7 %, Gef. Ti 15,8 %

7.2. $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot 2 \text{ TMED}$ und $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot \text{TMED}$

7.2.1. Metallierung von COD-1,5

Ansatz und Durchführung siehe 3.5. a) und b). Auf das Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wurde verzichtet.

7.2.2. $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot 2 \text{ TMED}$ (42)

Dem COD-Metallierungsansatz setzte man portionsweise 85 g (0,278 mol) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMED}$ zu. Unter leichter Erwärmung bildete sich eine

schwarzbraune Reaktionsmischung. Nach 12-stündigem Rühren unter Rückfluß war jedoch noch unumgesetztes $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$ nachweisbar. Daraufhin wurden nochmals 60 g (0,208 mmol) $\text{TiCl}_4 \cdot \text{TMED}$ zugegeben und 5 Tage unter Rückfluß gerührt. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im HV resultierten 420,8 g eines dunkelbraunen, pyrophoren Pulvers.

126,5 g des Reaktionsproduktes extrahierte man in einem Heißeextraktor mit siedendem Benzol. Aus der dunkelbraunen Lösung fielen bei RT gelbbraune Kristalle aus, die auf einer D4-Fritte gesammelt, mit Pentan gewaschen und im ÖPV getrocknet wurden.

Ausbeute: 17,5 g $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot 2 \text{ TMED}$ (34,25 mmol; 41,0 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{NaTi}$ (511)

Ber. C 65,75 %, H 9,39 %, N 10,96 %, Na 4,50 %, Ti 9,39 %

Gef. C 66,05 %, H 8,89 %, N 10,86 %, Na 4,28 %, Ti 9,53 %

IR-Spektrum: siehe Tabelle S. 175

7.2.3. $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot \text{TMED}$ (43)

7 g (13,7 mmol) (42) wurden auf einer D4-Fritte vorgelegt und bei 80°C mit einer Mischung aus 4 Teilen Toluol und einem Teil TMED extrahiert. Beim langsamen Abkühlen des Filtrates auf 0°C fielen gelbbraune Kristallnadeln aus, die durch Abhebern der Mutterlauge isoliert, mit Pentan gewaschen und im ÖPV getrocknet wurden.

Auswaage: 3,9 g $(\text{COT})_2\text{TiNa} \cdot \text{TMED}$ (9,87 mmol; 72,0 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{NaTi}$ (395)

Ber. C 66,80 %, H 8,10 %, N 7,09 %, Na 5,82 %, Ti 12,15 %

Gef. C 66,95 %, H 7,42 %, N 7,19 %, Na 5,68 %, Ti 12,27 %

IR-Spektrum: siehe Tabelle S. 175

Magnetisches Moment: aus der bei -30°C gemessenen Suszeptibilität von $994 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$ ergibt sich ein magnetisches Moment von $\mu = 1,13 \mu_{\text{B}}$

8. Zweikernige Cyclooctatetraen-Molybdänkomplexe

8.1. Synthesen von COT_3Mo_2 (45)

8.1.1. aus MoCl_5 und $\text{COTNa}_2 \cdot 2 \text{ TMED}$

Eine Lösung von 26,6 g (69,6 mmol) $\text{COTNa}_2 \cdot \text{TMED}$ in ca. 300 ml Benzol wurde bei RT portionsweise mit 7,65 g (28,0 mmol) MoCl_5 versetzt. Nach 48-stündigem Rühren bei RT filtrierte man die grünbraune Suspension über eine D4-Fritte.

Filtrationsrückstand: Nach Waschen mit Benzol und Trocknen im HV erhielt man 10,7 g eines dunkelbraunen, pyrophoren Pulvers.

Analyse: 26,0 % Na (2,78 g; 121,0 mmol; 86,9 % d.Th.)

45,0 % Cl (4,82 g; 135,6 mmol; 96,9 % d.Th.)

22,8 % Mo (2,44 g; 25,4 mmol; 90,7 % d.Th.)

Filtrat: Die grünbraune Lösung wurde im HV zur Trockne eingeeengt.

Das Destillat enthielt 12,31 g TMED (106,1 mmol; 76,2 % d.Th.)

und 5,05 g COT (48,6 mmol; 69,8 % d.Th.)

Nichtflüchtiger Rückstand: 4,7 g dunkelbraunes, feinkristallines Pulver

Analyse: 4,6 % Mo (216,2 mg; 2,25 mmol; 8,0 % d.Th.)

10,6 % Na (498,2 mg ; 21,7 mmol; 15,6 % d.Th.)

Eine Lösung von 3,27 g des nichtflüchtigen Rückstandes in Toluol wurde mit luftfreiem Wasser geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und im HV zur Trockne eingengt. Im Destillat waren 496 mg COTR (4,7 mmol; 9,7 % d.Th.). Nach Waschen des grünbraunen Rückstandes mit Pentan und Trocknen im HV resultierten 365 mg COT_3Mo_2 (0,72 mmol; 7,4 % d.Th.).
MS-Spektrum: Δ 8.1.2.

8.1.2. aus $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$

a) 60 ml einer 0,6 molaren COTK_2 -Lösung (36 mmol) in THF wurden mit ca. 50 ml THF verdünnt und bei -78°C mit 15 ml (133,4 mmol) COT sowie 7,6 g (17,8 mmol) $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ versetzt. Beim langsamen Auftauen auf RT bildete sich eine grüne Suspension, die durch Filtration über eine Glasfaserhülse und anschließende kontinuierliche Vakuumextraktion mit THF bei RT von KOAc befreit wurde. Die resultierende, feinkristalline (45) enthaltende Suspension engte man im HV zur Trockne ein. 5,5 g Rohprodukt wurden aus 80°C warmem Toluol umkristallisiert. Beim langsamen Abkühlen schieden sich schwarze, quaderförmige Kristalle ab.

Ausbeute: 3,5 g COT_3Mo_2 (6,94 mmol; 39,0 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Mo}_2$ (504) Ber. C 57,14 %, H 4,76 %, Mo 38,10 %
Gef. C 56,86 %, H 5,08 %, Mo 38,03 %

b) 52,3 g (1,34 mol) Kalium suspendierte man in ca. 1 l siedendem THF und setzte der Suspension bei -20°C 400 ml (3,558 mol) COT portionsweise zu. Nach 12-stündigem Rühren bei RT wurde die klare Lösung auf -40°C abgekühlt und mit 138,2 g (0,323 mol)

$\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ versetzt. Man ließ langsam auftauen, rührte noch 72 h bei RT und destillierte alle flüchtigen Bestandteile der grünbraunen Suspension im ÖPV ab. Der graue, pulverförmige Rückstand wurde im einem Vakuumextraktor mit ca. 600 ml Benzol extrahiert und der gebildete feinkristalline Niederschlag auf einer D3-Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet. 107 g Rohprodukt wurden mit Benzol in einem Heißeextraktor von Verunreinigungen befreit und der kristalline Niederschlag wie zuvor isoliert.

Ausbeute: 100 g COT_3Mo_2 (0,198 mol; 61,4 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Mo}_2$ (504) Ber. C 57,14 %, H 4,76 %, Mo 38,10 %

Gef. C 57,71 %, H 4,82 %, Mo 37,44 %

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 310°C

Charakteristische Massen: m/e 508 MP

404 MP-COT

104 COT

NMR-Spektren: siehe theor. Teil, S. 50

IR-Spektrum: charakteristische Schwingungsbanden des COT bei

$\nu' = 1520, 1490, 1460, 1420, 1405, 1395$ sowie 810
und 700 cm^{-1}

8.1.3. aus $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}_2$ (50)

Eine tiefgrüne Lösung von 2,29 g (6,43 mmol) (50) in ca. 20 ml Toluol und 5 ml (44,5 mmol) COT zeigte beim vorsichtigen Aufheizen ab ca. 80°C eine langsame Farbveränderung. Nach 36-stündigem Rühren bei 80°C war unter Freisetzung von 279 ml Gas mit 5,9 mmol

Propen (22,9 % d.Th.) eine grünbraune Lösung entstanden, die beim Abkühlen auf RT einen grünbraunen, feinkristallinen Niederschlag abschied. Dieser wurde auf einer D4-Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 1,2 g COT_3Mo_2 (2,38 mmol; 37,0 %)

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Mo}_2$ (504) Ber. Mo 38,1 %, Gef. Mo 37,4 %

IR-Spektrum: $\hat{=}$ 8.1.2.

Das Filtrat wurde im HV destilliert. Im Destillat waren:

54,7 mg Hexadien-1,5 (0,67 mmol; 5,2 % d.Th.)

2,024 g COT (19,5 mmol; 43,7 % d.E.)

Die 2,86 g grünbraunen Rückstands rührte man mit Ether und sammelte den schwerlöslichen, braunschwarzen Niederschlag auf einer D4-Fritte. Nach Waschen mit Ether und Trocknen im ÖPV resultierten: 1,05 g verunreinigtes COT_3Mo_2 (IR-Spektrum).

Analyse: Gef. 31,3 % Mo

1,05 g Reaktionsprodukt enthielten 328,7 mg Mo (3,43 mmol; 26,6 % d.Th.).

8.1.4. aus $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}$ (56)

Eine Lösung von 2,0 g (7,69 mmol) (56) in ca. 50 ml Toluol und 5 ml (44,5 mmol) COT zeigte ab ca. 70°C eine langsame Farbvertiefung. Nach je 12-stündigem Rühren bei 70°C und 80°C sowie 60-stündigem Rühren bei 90°C war unter Freisetzung von 241 ml Gas mit 4,87 mmol Propen (15,8 % d.Th.) eine gelbbraune Lösung entstanden, die im HV zur Trockne eingeengt wurde. Im Destillat waren neben Spuren Hexadien-1,5 2,11 g COT (20,32 mmol; 45,7 % d.E.). Den teerartigen, nichtflüchtigen Rückstand digerierte

man mit Pentan und Ether und trocknete den resultierenden unlöslichen Niederschlag im ÖPV.

Ausbeute: 1,1 g grünbraunes Pulver

Analyse: $C_{24}H_{24}Mo_2$ (504) Ber. Mo 38,1 %, Gef. Mo 25,8 %

(283,8 mg Mo; 2,96 mmol; 38,4 % d.Th.)

IR-Spektrum: $\triangle$ 8.1.2., zusätzliche Verunreinigungen

MS-Spektrum: $\triangle$ 8.1.2.

8.2. Versuche zur Darstellung von Cyclooctatetraen-dimolybdänacetatkomplexen

8.2.1. aus $Mo_2(OAc)_4$

37 ml einer 0,55 molaren $COTK_2$ -Lösung (20,35 mmol) in THF wurden mit ca. 100 ml THF verdünnt und bei $-60^{\circ}C$ mit 10 ml (88,94 mmol) COT und 8,7 g (20,33 mmol) $Mo_2(OAc)_4$ versetzt. Beim langsamen Auftauen erhielt man eine grüne Suspension, die sowohl gelbgrüne als auch schwarzgrüne Kristalle enthielt. Von gebildetem KOAc wurde durch Filtration über eine Glasfaserhülse und anschließende Vakuumextraktion mit THF abgetrennt. Die resultierende Suspension wurde eingeeengt und der kristalline Niederschlag auf einer D3-Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 6,8 g feinkristallines, gelbbraunes Pulver

Das Reaktionsprodukt bestand nach Aussage der IR- und MS-Spektren aus einer Mischung von $Mo_2(OAc)_4$ und COT_3Mo_2 .

8.2.2. aus COT_3Mo_2 und 2 Äquivalenten Eisessig

Eine Suspension von 5,3 g (10,52 mmol) (45) in 60 ml THF wurde mit 1,38 ml (20,36 mmol) Eisessig versetzt und 22 h unter Rückfluß gerührt. (Verwendet wurde ebenso wie bei den folgenden Umsetzungen

eine Mischung aus Eisessig und Essigsäureanhydrid im Verhältnis 9:1). Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im HV wurde der resultierende Rückstand mit siedendem THF extrahiert und die erhaltene Lösung zur Trockne eingengt. Nach Aufnehmen in Ether sammelte man das Reaktionsprodukt auf einer D4-Fritte und trocknete im ÖPV.

Ausbeute: 3,0 g feinkristallines, hellbraunes Pulver

Das Reaktionsprodukt bestand nach Aussage der IR- und MS-Spektren aus einer Mischung von $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ und COT_3Mo_2 . Nach Zusatz einer definierten Menge n-Octan rührte man das Destillat wie auch bei den folgenden Umsetzungen zur Abtrennung von Essigsäure und Essigsäureanhydrid mit 5n NaOH. Vor der GC-Analyse wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet.

Im Destillat waren:

475,7 mg COTR-1,3,5	} 514,5 mg (4,85 mmol; > 15,4 % der COT-Ringe von (45))
19,0 mg COTR-1,3,6	
19,8 mg Bicyclo[4.2.0]octadien-2,4	
435,4 mg COT (4,19 mmol; 13,3 % der COT-Ringe)	

8.2.3. COT_3Mo_2 und überschüssige Essigsäure

Eine Suspension von 4,5 g (8,93 mmol) (45) in 150 ml THF wurde mit 5 ml (78,68 mmol) Eisessig versetzt und 12 h bei RT gerührt. Hierbei war keine Veränderung zu beobachten. Nach 4-stündigem Rühren unter Rückfluß enthielt die rotbraune Lösung feine, rötliche Kristallnadeln, die sich nach weiterem 48-stündigen Rühren

zum Teil in gelbe Kristalle umgewandelt hatten. Zur Vervollständigung der Reaktion setzte man weitere 20 ml (314,7 mmol) Eisessig zu und rührte noch 24 h unter Rückfluß. Die gelben Kristallnadeln wurden auf einer D3-Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 3,0 g $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ (7,01 mmol; 78,5 % d.Th.)

IR- und MS-Spektren sind identisch mit den Spektren einer aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gewonnenen Probe⁷³⁾.

Das Filtrat wurde im HV abdestilliert. Im Destillat waren:

12,4 mg COD-1,3 (0,11 mmol; 0,4 % der COT-Ringe von (45))	
735,1 mg COTR-1,3,5	} 816,7 mg (7,70 mmol; 43,1 % d.Th.)
47,9 mg COTR-1,3,6	
33,7 mg Bicyclo[4.2.0]octadien-2,4	
745,0 mg COT (7,16 mmol; 80,1 % d.Th.)	

8.2.4. Synthese von $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ (55)

a) Eine Suspension von 6,2 g (12,3 mmol) (45) in 100 ml THF versetzte man mit 6,7 ml (105,4 mmol) Eisessig und rührte 60 min unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde das rotbraune, kristalline Reaktionsprodukt auf einer D3-Fritte gesammelt, mit THF und Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 3,6 g $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$ (7,59 mmol; 61,7 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Mo}_2$ (474)

Ber. C 35,41 %, H 3,46 %, O 20,34 %, Mo 40,51 %

Gef. C 35,44 %, H 3,79 %, O 20,25 %, Mo 40,50 %

b) Eine Suspension von 24,2 g (48,0 mmol) (45) in 400 ml THF versetzte man mit 26,2 ml (0,412 mol) Eisessig und verfuhr wie unter a) beschrieben.

Ausbeute: 16,6 g $C_8H_9Mo_2(OAc)_3$ (35,02 mmol; 72,9 % d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{18}O_6Mo_2$ (474)

Ber. C 35,41 %, H 3,46 %, O 20,34 %, Mo 40,51 %

Gef. C 36,91 %, H 3,75 %, O 19,62 %, Mo 39,54 %

IR- und MS-Spektren: siehe theor. Teil, S. 59

Das Filtrat wurde im HV abdestilliert. Im Destillat waren:

24,8 mg COD-1,3 (0,23 mmol; 0,16 % der COT-Ringe von (45))

1652 mg COTR-1,3,5

273 mg COTR-1,3,6

57 mg Bicyclo[4.2.0]octadien-2,4

1982 mg (18,7 mmol;

38,9 % d.Th.)

2748 mg COT (26,4 mmol; 55,0 % d.Th.)

Aus dem nichtflüchtigen Rückstand ließen sich nur wenig definierte $Mo_2(OAc)_4$ -haltige Niederschläge gewinnen.

8.3. Umsetzungen mit $C_8H_9Mo_2(OAc)_3$ (55)

8.3.1. Reaktion mit Pyridin

Eine Suspension von 1,1 g (2,32 mmol) (55) in ca. 20 ml Ether versetzte man mit ca. 20 ml Pyridin. In momentaner Reaktion bildete sich eine gelbe Kristallnadeln enthaltende grünbraune Lösung. Der Niederschlag wurde auf einer D4-Fritte gesammelt, mit wenig Pyridin sowie Ether gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 600 mg $Mo_2(OAc)_4$ (1,40 mmol; 80,6 % d.Th.)

Analyse: $C_8H_{12}O_8Mo_2$ (428) Ber. Mo 44,86 %, Gef. Mo 43,5 %

IR- und MS-Spektren sind identisch mit einer aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gewonnenen Probe⁷³⁾.

Das Filtrat wurde nach Abtrennung geringer Mengen eines ausgefallenen Niederschlages im HV destilliert. Im Destillat waren:

47,0 mg COTR-1,3,6	}	52,0 mg (0,49 mmol;
5,0 mg Bicyclo[4.2.0]octadien-2,4		21,1 % der C_8 -Ringe von (55))

8.3.2. Synthese von $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}_2$ (50)

14 ml einer 1,94 molaren Lösung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgCl}$ (27,16 mmol) in THF wurden mit ca. 100 ml THF verdünnt und bei -78°C unter Rühren mit 3,9 g (8,23 mmol) (55) versetzt. Beim langsamen Auftauen bis auf -10°C bildete sich eine klare, tiefgrüne Lösung, die im Vakuum eingeengt wurde. Den HV-getrockneten Rückstand extrahierte man mit Ether und engte die Etherlösung zur Trockne ein. Der teilweise kristalline Rückstand wurde mit Pentan extrahiert und die Pentanlösung bei -78°C aufbewahrt. Durch Abhebern der Mutterlauge und Trocknen im ÖPV konnten die ausgeschiedenen grünen Kristallnadeln isoliert werden.

Ausbeute: 750 mg $(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Mo}_2$ (2,11 mmol; 25,6 % d. einges. Mo)

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Mo}_2$ (356) Ber. C 40,45 %, H 5,62 %, Mo 53,93 %

Gef. C 40,31 %, H 5,61 %, Mo 54,28 %

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 90°C

Charakteristische Massen: m/e 360 MP

319 MP- C_3H_5

276 MP-2 C_3H_5

41 C_3H_5

8.3.3. Umsetzung mit $C_4H_6Mg \cdot 2 THF$

Eine gut gerührte Suspension von 2,95 g (13,29 mmol) $C_4H_6Mg \cdot 2 THF$ in einer Mischung aus ca. 120 ml THF und 17,5 g (0,32 mol) flüssigem Butadien wurde bei $-78^\circ C$ mit 4,2 g (8,86 mmol) (55) versetzt und langsam auf RT erwärmt. Auch nach Abziehen von ca. 15 ml Butadien-THF-Gemisch war keine Reaktion zu bemerken. Bei $60^\circ C$ Badtemperatur unter leichtem Rückfluß erhielt man jedoch im Laufe von 24 h eine grünbraune Suspension, die nach dem Abkühlen über eine D4-Fritte filtriert wurde. Man engte das grüne Filtrat im ÖPV zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand mit Ether. Die etherische Lösung wurde wiederum eingeeengt und der resultierende Rückstand mit Pentan extrahiert. Beim langsamen Abdampfen des Pentan schied sich ein feinkristalliner, grüner Niederschlag ab, der auf einer D4-Fritte gesammelt, mit wenig Pentan gewaschen und im ÖPV getrocknet wurde.

Ausbeute: 245 mg einer verunreinigten Mischung von $(C_4H_6)_2Mo_2COT$ und $(C_4H_6)Mo_2(COT)_2$; nach den Analysenwerten enthält das Reaktionsprodukt wahrscheinlich noch ein $Mg(OAc)_2 \cdot 2 THF$.

Analyse: $(C_4H_6)_2Mo_2COT \cdot 2 (C_4H_6)Mo_2COT_2 \cdot 2 [Mg(OAc)_2 \cdot 2 THF]$

$C_{80}H_{108}O_{12}Mo_6Mg_2$ (1885)

Ber. C 50,94 %, H 5,73 %, Mo 30,56 %, Mg 2,59 %

Gef. C 51,65 %, H 5,36 %, Mo 30,06 %, Mg 2,68 %

IR-Spektrum: charakteristische Schwingungsbanden des COT bei

$\nu' = 1535, 1500, 1460$ (Schulter), $1415, 1400$ sowie 795 und 695 cm^{-1} (vgl. 8.1.1.). Banden bei $\nu' = 1475, 1425, 1060, 855$ und 645 weisen auf komplexgebundene Butadienmoleküle hin, fallen jedoch z.T. mit den Absorptionen des COT zusammen (vgl. 10.1.). Schwingungsbanden bei $\nu' \approx 1580$ und 1450 cm^{-1} deuten auf Acetatgruppen hin.

MS-Spektrum: siehe theor. Teil, S. 63

80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C): vgl. theor. Teil, S. 65

Kerne	δ	Multiplizität	Protonenzahl	
			gef.	ber.
1	6,32	m	2,05	2
2	2,04	m	2,36	2
3	-2,28	m	1,83	2
4	5,03	s	7,25	8
5	5,08	s	8,52	8
6	6,11	m	3,94	4
7	1,67	m	4,52	4
8	-2,14	m	3,49	4
9	5,28	s	8,04	8

9. Darstellung dimerer Cyclopentadienyl-Molybdänkomplexe

9.1. aus $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$

9.1.1.

80 ml einer 1,19 molaren CpNa-Lösung (95,2 mmol) in THF wurden mit ca. 80 ml THF verdünnt. Anschließend setzte man bei -78°C unter gutem Rühren 9,9 g (23,13 mmol) $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ zu und ließ langsam auftauen. Die grünbraune Suspension wurde zur Abtrennung von NaOAc über eine Glasfaserhülse filtriert und der Rückstand in einem Vakuumextraktor bei RT mit THF extrahiert.

a) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\mu\text{-(}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{)Mo}_2\text{H}$ (66)

Die resultierende Suspension engte man in ÖPV auf ein Volumen von ca. 40 ml ein, erwärmte anschließend kurzzeitig auf $+65^\circ\text{C}$ und filtrierte über eine D3-Fritte. Der schwerlösliche Rückstand wurde noch mehrmals mit warmem THF sowie Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 3,0 g $\text{Cp}_3\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{H}$ (6,64 mmol; 28,7 % d.Th.) grünes, feinkristallines Pulver

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mo}_2$ (452) Ber. C 53,10 %, H 4,42 %, Mo 42,48 %
Gef. C 52,96 %, H 4,41 %, Mo 42,61 %

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 200°C

Charakteristische Massen: m/e 456 MP

228 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Mo}$

Das richtige Isotopenmuster ist erst bei sehr niedriger Ionisierungsspannung erkennbar. Die Isotopenverteilung bei 70 eV kommt durch eine Überlagerung von H_1 - bis H_4 -Abspaltungen zustande.

IR- und NMR-Spektren: siehe theor. Teil, S. 70-75

b) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\mu\text{-(}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8\text{)Mo}_2\text{H}_2$ (67)

Die gesammelten Filtrate von a) bewahrte man bei 0°C auf. Hierbei schieden sich dunkelgrüne Kristalle ab, die durch Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen mit Ether und Trocknen im ÖPV isoliert wurden (3,1 g). Durch Einengen der Mutterlauge konnten weitere 1,5 g kristallines Reaktionsprodukt gewonnen werden.

Ausbeute: 4,6 g $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8)\text{H}_2$ (10,2 mmol; 44,0 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mo}_2$ (452) Ber. C 53,10 %, H 4,42 %, Mo 42,48 %
Gef. C 53,08 %, H 4,56 %, Mo 42,26 %

MS-Spektrum: $\triangle$ 9.1.1.a)

Molekulargewichtsbestimmung: 17,302 g Benzol; 404,8 mg (67)

$$\Delta T = 0,290^{\circ}\text{C} \quad \text{MG}_{\text{gef.}} = 409$$

IR- und NMR-Spektren: siehe theor. Teil, S. 70-71 und 75-78

9.1.2. Reaktion in D_8 -THF bei -30°C

2,0 ml einer 1,8 molaren CpNa-Lösung (3,6 mmol) in THF wurden im HV zur Trockne eingeengt und der kristalline Rückstand in 10 ml D_8 -THF aufgenommen. Bei -30°C setzte man 394 mg (0,92 mmol) $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ zu und rührte noch 6 h. Anschließend entnahm man der überstehenden Lösung mit einer Pipette eine Probe, die bei -30°C in ein NMR-Röhrchen umgefüllt wurde.

80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (-30°C):

	Multipl.	Zuordnung	Integration
5,67	s	CpNa	111
5,16	s	"CpMo" ?	7
2,90	s	-OAc ?	2
2,63	s	-OAc ?	4

Signale von $\text{Cp}_3\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{H} \quad \Sigma = 14$

9.1.3. Reaktion und Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen

10,4 ml einer 1,80 molaren CpNa-Lösung (18,7 mmol) in THF verdünnte man mit ca. 50 ml THF und setzte unter gutem Rühren bei -78°C 2,0 g (4,67 mmol) $\text{Mo}_2(\text{OAc})_4$ zu. Nach dem langsamen Auftauen auf 0°C wurde die grüne Suspension zur Abtrennung von NaOAc über eine D4-Fritte filtriert und der Rückstand mit 0°C kaltem THF

extrahiert. Man engte die grüne Lösung bei 0°C auf ein Volumen von ca. 50 ml ein und sammelte den kristallinen Niederschlag auf einer D3-Fritte. Nach dem Waschen mit THF und Ether trocknete man im ÖPV.

Ausbeute: 1,2 g $\text{Cp}_3\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{H}$ (2,65 mmol; 56,8 %)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mo}_2$ (452) Ber. Mo 42,48 %, Na 0,0 %

Gef. Mo 42,26 %, Na 1,82 %

IR-Spektrum: $\hat{=}$ 9.1.1.a); zusätzliche Acetat-Banden bei $\nu' \approx 1570$ und 1420 cm^{-1}

9.2. aus $\text{C}_8\text{H}_9\text{Mo}_2(\text{OAc})_3$

15 ml einer 1,94 molaren CpNa-Lösung (29,1 mmol) in THF wurden mit ca. 80 ml THF verdünnt und bei -78°C mit 4,3 g (9,07 mmol) (55) versetzt. Man ließ langsam auftauen und rührte noch 2 h bei RT. Anschließend filtrierte man die rotbraune Suspension zur Abtrennung von NaOAc über eine Glasfaserhülse und extrahierte den Rückstand in einem Vakuumextraktor bei RT mit THF (20 h). Die resultierende braune Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und der feinkristalline grüne Niederschlag auf einer D4-Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 1,0 g $\text{Cp}_3\text{Mo}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{H}$ (2,21 mmol; 30,4 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mo}_2$ (452) Ber. Mo 42,48 %, Gef. Mo 43,6 %

IR- und MS-Spektren: $\hat{=}$ 9.1.1.a)

10. Einkernige Molybdän- und Wolfram-Olefinkomplexe

10.1. Synthesen von $(C_4H_6)_3Mo$ (72)

a) aus $MoCl_4 \cdot 2 THF$

10,8 g (0,444 mol) Magnesium-Sand wurden in ca. 1,7 l THF suspendiert und mit wenig Jod angeätzt. Anschließend setzte man bei $-20^{\circ}C$ zunächst 180 ml (2,33 mol) flüssiges Butadien und schließlich 83,7 g (0,219 mol) $MoCl_4 \cdot 2 THF$ zu. Nach 60-stündigem Rühren bei $-20^{\circ}C$ war eine grünbraune Lösung entstanden, die bei $-10^{\circ}C$ eingeeengt wurde. Den resultierenden Rückstand trocknete man bei RT im ÖPV und extrahierte anschließend mit Toluol. Die braune Toluollösung lieferte nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum einen klebrigen Rückstand, der mit ca. 3,5 l Pentan extrahiert wurde. Die Pentanlösung engte man auf ein Volumen von etwa 250 ml ein und sammelte den ausgefallenen Niederschlag auf einer D4-Fritte. Nach Extraktion des Rohproduktes mit ca. 2 l Ether schied sich beim Einengen des Filtrats ein feinkristalliner Niederschlag ab, der auf einer D4-Fritte gesammelt, mit wenig Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet wurde.

Ausbeute: 14,5 g $(C_4H_6)_3Mo$ (56,2 mmol; 25,7 % d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{18}Mo$ (258) Ber. C 55,81 %, H 6,98 %, Mo 37,21 %

Gef. C 55,74 %, H 7,16 %, Mo 36,92 %

b) aus $MoCl_3 \cdot 3 THF$

11,7 g (26,76 mmol) $MoCl_3 \cdot 3 THF$ wurden in einer Mischung aus ca. 200 ml THF und 30 ml (0,388 mol) flüssigem Butadien bei $-30^{\circ}C$ suspendiert. Anschließend setzte man 1,7 g (69,9 mmol) Magnesium-Sand zu und rührte 24 h bei $-10^{\circ}C$. Die grünbraune Lösung wurde bei

-10°C eingeengt, der Rückstand im HV getrocknet und in einem Vakuumextraktor mit ca. 100 ml Hexan bei RT extrahiert. Man filtrierte die resultierende Suspension über eine D4-Fritte, wusch den hellgrauen, feinkristallinen Niederschlag mit wenig Pentan und trocknete im ÖPV.

Ausbeute: 3,5 g $(C_4H_6)_3Mo$ (13,6 mmol; 50,7 % d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{18}Mo$ (258) Ber. Mo 37,21 %, Gef. Mo 36,0 %

Eine weitere Reinigung des Komplexes ist durch Sublimation zwischen 40°C und 100°C bei 10^{-4} Torr und nochmaliges Umkristallisieren aus Pentan möglich:

Analyse: $C_{12}H_{18}Mo$ (258) Ber. C 55,81 %, H 6,98 %, Mo 37,21 %

Gef. C 55,87 %, H 7,03 %, Mo 37,05 %

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 90°C

Charakteristische Massen: m/e 260 MP

206 MP- C_4H_6

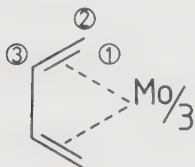
152 MP-2 C_4H_6

98 Mo

IR-Spektrum: charakteristische Schwingungsbanden für komplexgebundenes Butadien bei $\nu' = 1490, 1440, 1215, 1060, 945, 910, 865, 730$ und 645 cm^{-1}

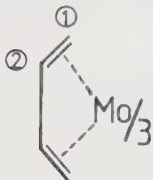
80-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (D_8 -Toluol; 30°C):

Kerne	δ	Multipl.	Protonenzahl		$J[\text{Hz}] \pm 0,05$
			gef.	ber.	
1,1'	0,39	m	6,04	6	$3,3' = 6,22$
2,2'	1,52	m	6,04	6	$2,3 = 7,65$
3,3'	4,55	m	5,91	6	$3,1 = 9,19$
					$3,2' = 1,23$
					$3,1' = -1,37$
					$2,2' = 0,06$
					$2,1 = 2,98$
					$1,1' = -0,05$
					$1',2 = 0,00$



^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C):

Kerne	δ	Multipl.	$J_{\text{CH}} [\text{Hz}]$
1	41,36	t	155 ± 2
2	102,18	d	164 ± 3



10.2. Synthese von $(\text{C}_4\text{H}_6)_3\text{W}$ (73)

13,8 g $\text{WCl}_4 \cdot 2 \text{ THF}$ (29,36 mmol) wurden bei -30°C in einer Mischung aus ca. 200 ml THF und 30 ml (0,388 mmol) flüssigem Butadien suspendiert. Nach der Zugabe von 1,45 g Mg-Sand (59,7 mmol) rührte man 24 h bei -10°C und weitere 12 h bei -5°C . Die tiefbraune Suspension wurde unterhalb 0°C eingeeengt und der Rückstand im HV bei RT getrocknet. Anschließend extrahierte man mit Benzol und engte die erhaltene Lösung im ÖPV zur Trockne ein. Die 11,5 g braunschwarzes Pulver wurden im HV langsam bis auf 120°C erhitzt.

Hierbei schieden sich farblose Kristalle in der Sublimationsapparatur ab.

Ausbeute: 800 mg $(C_4H_6)_3W$ (2,31 mmol; 7,9 % d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{18}W$ (346) Ber. C 41,62 %, H 5,20 %, W 53,18 %

Gef. C 41,68 %, H 5,27 %, W 53,05 %

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 90°C

Charakteristische Massen: m/e 346 MP

292 MP- C_4H_6

IR-Spektrum: charakteristische Schwingungsbanden für komplexgebundenes Butadien bei $\nu' = 1480, 1435, 1200, 1045, 950, 915, 880, 740$ und 640 cm^{-1}

80-MHz- 1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 ; 30°C):

Kerne	δ	Multipl.	Protonenzahl		$J[\text{Hz}] \pm 0,07$
			gef.	ber.	
1,1'	0,35	m	6,12	6	$3,3' = 6,2$
2,2'	1,42	m	6,12	6	$2,3 = 7,6$
3,3'	4,68	m	5,85	6	$3,1 = 8,4$
					$3,2' = 1,4$
					$3,1' = -1,6$
					$2,2' = -0,1$
					$2,1 = 4,4$
					$1,1' = 0,3$
					$1',2 = 0,0$



^{13}C -NMR-Spektrum: siehe theor. Teil, S. 86

10.3. Darstellung von $(\text{COT})_3\text{Mo}$ (74)

10.3.1. in Toluol

Eine Lösung von 1,8 g (6,98 mmol) (72) in ca. 50 ml Toluol wurde bei -78°C mit 3 ml (26,7 mmol) COT versetzt. Anschließend ließ man an der Gasbürette auftauen. Nach 24-stündigem Rühren bei 40°C war eine tiefrote Lösung mit einem schwarzen, kristallinen Niederschlag entstanden. 127 ml abgepumptes Gas enthielten 0,042 mmol Butadien (0,2 % d.Th.). Das Kristallisat wurde auf einer D4-Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 350 mg schwarze, nadelförmige Kristalle. Nach 60-stündigem Rühren der Mutterlauge bei 40°C war weiteres kristallines Reaktionsprodukt angefallen, das wie oben beschrieben isoliert wurde.

Gesamtausbeute: 750 mg $(\text{COT})_3\text{Mo}$ (1,84 mmol; 32,7 % d.Th. bez. auf umgesetztes (72))

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Mo}$ (408) Ber. C 70,59 %, H 5,88 %, Mo 23,53 %
Gef. C 70,70 %, H 6,02 %, Mo 23,26 %

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 230°C (Zersetzung)

Charakteristische Massen: m/e 104 (MP COT)

IR-Spektrum: charakteristische Schwingungsbanden des COT bei

$\nu' = 1490, 1460, 1420, 830$ und 685 cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum: siehe theor. Teil, S. 89

Das Filtrat wurde im HV destilliert. Das Destillat enthielt neben Spuren Butadien 1,939 g COT (18,64 mmol; 69,8 % d.E.). Den braunen, nichtflüchtigen Rückstand extrahierte man mit Ether und engte die resultierende Lösung auf ein kleines Volumen ein. Hierbei schieden sich farblose Kristalle ab, die auf einer D4-Fritte

gesammelt und im ÖPV getrocknet wurden. Man erhielt 350 mg $(C_4H_6)_3Mo$ (1,36 mmol; MS-Spektrum $\hat{=}$ 10.1.).

10.3.2. in COT

1,4 g (5,43 mmol) (72) in ca. 50 ml COT rührte man 96 h bei RT. Hierbei kristallisierten aus der tiefroten Lösung schwarze Nadeln aus, die auf einer D4-Fritte gesammelt, mit Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet wurden.

Ausbeute: 500 mg $(COT)_3Mo$ (1,23 mmol; 39,7 % d.Th. bez. auf umgesetztes (72))

Analyse: $C_{24}H_{24}Mo$ (408) Ber. Mo 23,53 %, Gef. Mo 23,8 %

IR-Spektrum: $\hat{=}$ 10.3.1.

Das Filtrat wurde im HV zur Trockne eingengt. Aus dem nichtflüchtigen Rückstand konnten wie unter 10.3.1. beschrieben 600 mg (72) (2,33 mol; IR-Spektrum $\hat{=}$ 10.1.) zurückgewonnen werden.

10.4. Darstellung von $(COT)_2Mo \cdot 1/2 THF$ (48)

125 ml einer 0,6 molaren $COTK_2$ -Lösung (75 mmol) in THF verdünnte man mit 25 ml (222,4 mmol) COT und ca. 500 ml THF. Bei $-30^\circ C$ setzte man in einer Glaskugelmühle 14,0 g (36,65 mmol) $MoCl_4 \cdot 2 THF$ portionsweise zu und ließ die hellbraune Suspension nach 6-tägigem Rühren langsam auftauen. Hierbei bildete sich eine schwarze Kristallnadeln enthaltende rotbraune Lösung aus. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile im HV resultierten 25,4 g eines Rückstandes, der in einem Vakuumextraktor mit ca. 200 ml THF bei RT extrahiert wurde. Aus der braunen Lösung schieden sich nach Zugabe von 40 ml (0,356 mol) COT rotbraune Kristallnadeln ab, die

auf einer D4-Fritte gesammelt, mit THF sowie Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,1 g (COT)₂Mo·1/2 THF (3,24 mmol; 8,8 % d.Th.)

Analyse: C₁₈H₂₀O_{0,5}Mo (340)

Ber. C 63,53 %, H 5,88 %, O 2,35 %, Mo 28,23 %

Gef. C 63,71 %, H 6,10 %, O 2,40 %, Mo 27,68 %

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 130°C (Zersetzung)

Charakteristische Massen: m/e 104 (MP COT)

72 (MP THF)

IR-Spektrum: charakteristische Schwingungsbanden des COT bei

$\nu' = 1495, 1465, 1425, 835 \text{ und } 700 \text{ cm}^{-1}$

80-MHz-¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆, 30°C):

δ	Multipl.	Zuordnung	Integral
5,67	s	freies COT	30
4,89	s	komplex. COT	54
3,60	m	THF	7,5
1,45	m	THF	8

10.5. Katalyseversuche mit (C₄H₆)₃Mo (72)

10.5.1. Polymerisation von Butadien

a) Eine Lösung von 671,8 mg (2,6 mmol) (72) in 80 ml Toluol wurde bei -78°C mit 13,7 g (0,254 mol) flüssigem Butadien versetzt. Anschließend rührte man die Mischung in einem abgeschmolzenen Bombenrohr 96 h bei 65°C. Man ließ die viskose, grünbraune Lösung in 500 ml Methanol einlaufen und trennte das ausgefallene Polymere ab, das mehrmals mit Methanol gewaschen und im ÖPV getrocknet wurde.

Ausbeute: 1,6 g Polybutadien

Isomerenverteilung (IR): 54 % 1,2-Polybutadien

26 % 1,4-cis-Polybutadien

20 % 1,4-trans-Polybutadien

Umsatz: 0,12 mol C_4H_6 pro mol Mo·h

Die Methanollösung wurde über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne bei Normaldruck destilliert. Zwischen 58°C und 65°C gingen 475 g Destillat über, die jedoch neben Lösungsmittel nur Butadien enthielten (GC). Die geringen Mengen des zurückbleibenden Öls wurden nach Zusatz von wenig Toluol im HV destilliert. Das Kondensat war ein Gemisch von ca. 160 Substanzen im $n_{C_8-C_{20}}$ -Bereich.

b) 19,1 g (0,354 mol) flüssiges Butadien wurden wie unter a) beschrieben mit 598 mg (2,32 mmol) (72) und 671 mg (2,39 mmol) Tri-(cyclohexyl)phosphan umgesetzt.

Ausbeute: 650 mg Polybutadien

Die Methanollösung wurde im HV destilliert. Im Destillat waren neben Butadien 456 mg (4,22 mmol) 4-Vinylcyclohexen.

10.5.2. Polymerisation von Ethylen⁺⁾

Eine Lösung von 774 mg (3,0 mmol) (72) in ca. 50 ml Toluol wurde in einem Autoklaven mit Glaseinsatz unter 60 bar Ethylendruck 24 h bei 70°C gerührt. Hierbei war ein Druckabfall auf 45 bar zu beobachten. Man entspannte den Autoklaven und isolierte das ausgefallene Polymere durch Abhebern der überstehenden rotbraunen Lösung, Waschen mit Toluol sowie Pentan und Trocknen im ÖPV.

⁺⁾ Für die Durchführung des Versuches danke ich Herrn L. Stehling.

Ausbeute: 6,4 g unverzweigtes Polyethylen (IR)

Umsatz: 3,18 mol C_2H_4 pro mol Mo·h

Nach dem Einengen der Toluollösung im ÖPV resultierten 4,5 g eines dunkelbraunen Öls, das noch nicht weiter untersucht wurde.

10.6. Die Umsetzung von $(C_4H_6)_3Mo$ mit Kohlenmonoxid

10.6.1. Die stöchiometrische Synthese von CDT

Eine gut gerührte Lösung von 2,2 g (8,5 mmol) (72) in 50 ml Toluol nahm an der Gasbürette bei 60°C im Laufe von 48 h insgesamt 40,0 mmol Kohlenmonoxid auf (4,7 CO/Mo). Die resultierende braune Lösung wurde bei -78°C aufbewahrt und das auskristallisierte, farblose Reaktionsprodukt auf einer D4-Fritte bei -78°C gesammelt, mit kaltem Ether gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g $Mo(CO)_6$ (3,74 mmol; 49,0 % d.Th.),

charakterisiert durch IR- und MS-Spektren

Das Filtrat wurde im HV umkondensiert (20-200°C). Dem gelbgefärbten Kondensat setzte man eine definierte Menge n-Dodecan zu, rührte 24 h an der Luft und filtrierte von wenig schwarzem Niederschlag ab.

Im Filtrat waren:

22 mg ttt-CDT (0,14 mmol; 1,6 % d.Th.)

300 mg ttc-CDT (1,85 mmol; 21,8 % d.Th.)

345 mg tcc-CDT (2,13 mmol; 25,1 % d.Th.)

10.6.2. Darstellung von $C_{12}H_{18}Mo(CO)_2$ (76)

Eine gut gerührte Lösung von 1,8 g (6,98 mmol) (72) in 50 ml Toluol nahm an der Gasbürette bei 40°C im Laufe von 60 h insgesamt

36,3 mmol Kohlenmonoxid auf (5,2 CO/Mo). Die resultierende rotbraune Lösung verdünnte man mit dem gleichen Volumen Pentan und kühlte auf -78°C ab. Das auskristallisierte $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wurde bei -78°C auf einer D4-Fritte gesammelt, mit kaltem Pentan gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 1,2 g $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (4,58 mmol; 75,7 % d.Th.)

Das rotbraune Filtrat engte man im HV zur Trockne ein ($20-50^{\circ}\text{C}$). Der teerartige Rückstand wurde im HV langsam bis auf 100°C erhitzt. Hierbei schieden sich gelbe Kristalle in der Sublimationsapparatur ab.

Ausbeute: 100 mg $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Mo}(\text{CO})_2$ (0,32 mmol; 4,6 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Mo}$ (314)

Ber. C 53,50 %, H 5,73 %, O 10,19 %, Mo 30,57 %

Gef. C 53,46 %, H 5,81 %, O 10,36 %, Mo 30,47 %

MS-Spektrum: Verdampfungstemperatur 80°C

Charakteristische Massen: m/e 316 MP

288 MP-CO

260 MP-2 CO

206 MP-2 CO- C_4H_6

98 Mo

28 CO

IR-Spektrum: siehe theor. Teil, S. 97

270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , 30°C); vgl. theor. Teil, S. 96

Kerne	δ	Multipl.	Kopplungskonstanten [Hz]
1	4,67	d, tr	$J_{1,2} = 7,0$
2	2,12	d, d	$J_{1,3} = J_{1,4} = 10,5 \quad J_{2,3} \approx 1$
3	1,35	d, d	
4	2,39	d, d	$J_{4,6} \approx 7 \quad J_{4,5} \approx 2$
5	1,67	d, d	$J_{5,6} = 14 \quad J_{5,7} = 7,5$
6	0,83	d, d, d, d	$J_{6,7} = 14 \quad J_{6,8} \approx 7$
7	1,98	d, d, d	$J_{7,8} = 14,6 \quad J_{7,4} \approx 2$
8	2,18	d, d	$J_{7,9} \approx 2$
9	3,28	"m"	

10.7. Synthese von $(\text{TMED})_2\text{Li}_2\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$ (79)

In einer Ampulle wurden 2,1 g (8,14 mmol) (72) in ca. 100 ml THF und 10 ml TMED gelöst und bei -20°C mit überschüssigem Lithiumsand versetzt. Nach 12-stündigem Rühren bei -20°C und 24-stündigem Rühren bei -10°C befreite man die orangefarbene Lösung durch Filtration von überschüssigem Lithiummetall. Man verdünnte das Filtrat mit demselben Volumen vorgekühlten Ethers. Bei -78°C fielen orangefarbene Kristalle aus, die auf einer D4-Fritte gesammelt, mit kaltem Ether gewaschen und im ÖPV bei 0°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 2,4 g $(\text{TMED})_2\text{Li}_2\text{Mo}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$ (4,76 mmol; 58,5 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Li}_2\text{Mo}$ (504)

Ber. C 57,14 %, H 9,92 %, N 11,11 %, Li 2,78 %, Mo 19,05 %

Gef. C 56,96 %, H 9,78 %, N 10,98 %, Li 2,95 %, Mo 19,07 %

Äquivalentleitfähigkeit: Eine Lösung von 221 mg (79) in 8,77 ml THF zeigte bei -30°C einen Widerstand von $2,10 \times 10^4 \Omega$, $\Lambda = 0,7 \frac{\text{cm}^2}{\Omega \cdot \text{mol}}$

IR-Spektrum: $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1635 \text{ cm}^{-1}$

270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (D_8 -THF, 0°C); vgl. theor. Teil, S. 100

Kerne	δ	Kopplungskonstanten $[\text{Hz}] \pm 1$
1	6,19	
2	0,87	$^2J_{2,3} = 9,3$
3	0,52	
4	4,23	$^3J_{4,5} = 5$
5	1,92	
6	0,80	$J_{4,6} = 6,4$
7	-0,61	$J_{5,7} = 7,7$
8	-1,50	$J_{4,8} = 5,4$
9	-2,35	$J_{5,9} = 4,4$
TMED	$\begin{cases} 2,35 \\ 2,19 \end{cases}$	

^{13}C -NMR-Spektrum (D_8 -THF; -20°C); vgl. theor. Teil, S. 102

Kerne	δ	Multipl.	$^1J_{\text{CH}} [\text{Hz}] \pm 5$	$\Delta\delta$
1	21,1	t	≈ 135	-96,6
2	66,4	d	≈ 160	-71,9
3	73,4	d	≈ 160	-64,5
4	53,2	t	überlagert	-64,5
5	30,1	t	≈ 108	
6	139,7	d	≈ 142	
TMED	$\begin{cases} 46,5 \\ 58,5 \end{cases}$	$\begin{cases} q \\ t \end{cases}$		

Literaturverzeichnis

- 1) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin
Angew. Chem. 67, 541 (1955)
- 2) G. Wilke
Angew. Chem. 69, 397 (1957)
- 3) G. Wilke, E.W. Müller u. M. Kröner
Angew. Chem. 73, 33 (1961)
- 4) B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke
Liebigs Ann. Chem. 699, 1 (1966)
- 5) G. Wilke et al.
Angew. Chem. 75, 10 (1963)
- 6) B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E.G. Hoffmann
u. J. Brandt
Liebigs Ann. Chem. 727, 143 (1969)
- 7) W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E.W. Müller u. G. Wilke
Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969)
- 8) P. Heimbach u. G. Wilke
Liebigs Ann. Chem. 727, 183 (1969)
- 9) G. Wilke, Pure Appl. Chem. 50, 677 (1978)
- 10) R. Willstätter u. E. Waser
Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3423 (1911)
- 11) R. Willstätter u. M. Heidelberger
Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 517 (1913)
- 12) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel
Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948)
- 13) G. Schröder
Cyclooctatetraen, Verlag Chemie, Weinheim 1965
- 14) G.J. Fray u. R.G. Saxton
The chemistry of cyclo-octatetraene and its derivatives,
Cambridge University Press, Cambridge 1978
- 15) T.J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 82, 3784 (1960)
- 16) H. Breil u. G. Wilke
Angew. Chem. 78, 942 (1966)
- 17) DBP 1 593 535 (9.3.66/23.9.71)
Studiengesellschaft Kohle m.b.H., Mülheim-Ruhr

- 18) W. Reppe
Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen, Verlag
Chemie, Weinheim 1952
- 19) S. Masamune et al.
J. Am. Chem. Soc. 93, 4966 (1971)
- 20) S. Masamune u. N. Darby
Acc. Chem. Res. 5, 272 (1972)
- 21) J.F.M. Oth, H. Röttle u. G. Schröder
Tetrahedron Lett. 1970, 67
- 22) J.F.M. Oth u. G. Schröder
J. Chem. Soc. (B) 1971, 904
- 23) D. Osteroth
Dissertation, Aachen 1960
- 24) H.F. Ebel u. A. Lüttringhaus
Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Bd. 13/1,
S. 659-662, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970
- 25) M.T. Reetz u. W. Stephan
Angew. Chem. 89, 46 (1977)
- 26) vgl. A.W. Langer
Adv. Chem. Ser. 130, 1 (1974)
- 27) J. Klein u. A. Medlik
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 275
- 28) J.J. Bahl, R.B. Bates, W.A. Beavers u. C.R. Launer
J. Am. Chem. Soc. 99, 6126 (1977)
- 29) H. Lehmkuhl u. K. Mehler
persönliche Mitteilung
- 30) T.A. Antkowiak u. H. Shechter
J. Am. Chem. Soc. 94, 5361 (1972)
- 31) H. Kloosterziel u. E. Zwanenburg
Rec. Trav. chim. 88, 1373 (1969)
- 32) S. Bywater u. D.J. Worsfold
J. Organomet. Chem. 159, 229 (1978)
- 33) A. Bongini, G. Cainelli, G. Cardillo, P. Palmieri u.
A. Umani-Ronchi
J. Organomet. Chem. 110, 1 (1976)
- 34) vgl. O. Ermer
J. Am. Chem. Soc. 98, 3964 (1976)

- 35) J.D. Dunitz u. V. Prelog
Angew. Chem. 72, 896 (1960)
- 36) R.D. Bach, K.W. Bair u. C.L. Willis
J. Organomet. Chem. 77, 31 (1974)
- 37) R.B. Bates u. D.A. McCombs
Tetrahedron Lett. 1969, 977
- 38) R.B. Turner, B.J. Mallon, M. Tichy, W.v.E. Doering, W.R. Roth
u. G. Schröder
J. Am. Chem. Soc. 95, 8605 (1973)
- 39) S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen,
H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw u. R. Walsh
Chem. Rev. 69, 279 (1969)
- 40) H. Lehmkuhl, S. Kintopf u. E. Janssen
J. Organomet. Chem. 56, 41 (1973)
- 41) N.L. Holy
Chem. Rev. 74, 243 (1974)
- 42) D.H. Geske u. A.H. Maki
J. Am. Chem. Soc. 82, 2671 (1960)
- 43) vgl. H.F. Ebel
Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Bd. 13/1,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970
a) S. 32-85
b) S. 297 u. 309
- 44) D. Bryce-Smith u. E.E. Turner
J. Chem. Soc. 1950, 1975
- 45) A.C. Cope, A.C. Haven, F.L. Ramp u. E.R. Trumbull
J. Am. Chem. Soc. 74, 4867 (1952)
- 46) G. Eglinton, R.A. Raphael u. J.A. Zabkiewicz
J. Chem. Soc. (C) 1969, 469
- 47) J.B. Wilkes
J. Org. Chem. 32, 3231 (1967)
- 48) H. Yasuda, T. Narita u. H. Tani
Tetrahedron Lett. 1973, 2443
- 49) W.J. Evans, A.L. Wayda, C.W. Chang u. W.M. Cwirla
J. Am. Chem. Soc. 100, 333 (1978)
- 50) J.F. Nobis u. L.F. Moormeier
Ind. Eng. Chem. 46, 539 (1954)

- 51) a. H. Yasuda, M. Walczak, W. Rhine u. G. Stucky
J. Organomet. Chem. 90, 123 (1975)
b. H. Hock u. F. Ernst
Chem. Ber. 92, 2732 (1959)
c. A. Le Berre u. P. Goasguen
Bull. Soc. chim. France 1963, 1838
- 52) D.N. Kursanov, Z.V. Todres, Yu.I. Lyakovetskij u. Z.G. Dremina
Izv. Akad. Nauk. SSSR, 1967, 2111
- 53) K.G. Untch u. D.J. Martin
J. Am. Chem. Soc. 87, 3518 (1965)
- 54) a. A.C. Cope u. M.R. Kinter
J. Am. Chem. Soc. 73, 3424 (1951)
b. A.C. Cope u. W.R. Moore
J. Am. Chem. Soc. 77, 4939 (1955)
- 55) A.C. Cope u. H.O. Van Orden
J. Am. Chem. Soc. 74, 175 (1952)
- 56) J. Gasteiger, G.E. Gream, R. Huisgen, W.E. Konz u. U. Schnegg
Chem. Ber. 104, 2412 (1971)
- 57) D.J. Brauer u. C. Krüger
J. Organomet. Chem. 122, 265 (1976)
- 58) C. Krüger u. L.K. Liu
unveröffentlichte Ergebnisse
- 59) H. Dietrich u. M. Soltwisch
Angew. Chem. 81, 785 (1969)
- 60) K.O. Hodgson u. K.N. Raymond
Inorg. Chem. 11, 3030 (1972)
- 61) K.O. Hodgson, F. Mares, D.F. Starks u. A. Streitwieser, jr.
J. Am. Chem. Soc. 95, 8650 (1973)
- 62) T.J. Marks
Prog. Inorg. Chem. 24, 51 (1978)
- 63) W. Geibel
Dissertation, Bochum 1977
- 64) D.J. Brauer u. C. Krüger
Inorg. Chem. 15, 2511 (1976)
- 65) H. Clasen
Angew. Chem. 73, 322 (1961)
- 66) D. Lawton u. R. Mason
J. Am. Chem. Soc. 87, 921 (1965)

- 67) a. W. Oberkirch
Dissertation, Aachen 1963
b. G. Wilke et al.
Angew. Chem. 78, 157 (1966)
- 68) F.A. Cotton u. J.R. Pipal
J. Am. Chem. Soc. 93, 5441 (1971)
- 69) C. Krüger u. Y.-H. Tsay
unveröffentlichte Ergebnisse
- 70) a. F.A. Cotton u. S.A. Koch
J. Am. Chem. Soc. 99, 7371 (1977)
b. F.A. Cotton, S.A. Koch, A.J. Schultz u. J.M. Williams
Inorg. Chem. 17, 2093 (1978)
- 71) R.T. Bailey, E.R. Lippincott u. D. Steele
J. Am. Chem. Soc. 87, 5346 (1965)
- 72) K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda u. H. Tani
J. Organomet. Chem. 113, 201 (1976)
- 73) A.B. Brignole u. F.A. Cotton
Inorg. Synth. Vol. XIII, 87 (1972)
- 74) a. J.P. Candlin u. H. Thomas
Adv. Chem. Ser. 132, 212 (1974)
b. F.A. Cotton, J.M. Troup, T.R. Webb, D.H. Williamson u.
G. Wilkinson
J. Am. Chem. Soc. 96, 3824 (1974)
- 75) H.G. Preston u. J.C. Davis
J. Am. Chem. Soc. 88, 1585 (1966)
- 76) W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger u. R. Mynott
J. Organomet. Chem. 160, 139 (1978)
- 77) J.L. Thomas
J. Am. Chem. Soc. 95, 1838 (1973)
- 78) J.L. Thomas
Inorg. Chem. 17, 1507 (1978)
- 79) vgl. H.P. Fritz, Y. Hristidu, H. Hummel u. R. Schneider
Z. Naturforschg. 15b, 419 (1960)
- 80) vgl. H.H. Brintzinger u. J.E. Bercaw
J. Am. Chem. Soc. 92, 6182 (1972)
- 81) A. Davison u. S.S. Wreford
J. Am. Chem. Soc. 96, 3017 (1974)
- 82) G.P. Pez
J. Am. Chem. Soc. 98, 8072 (1976)

- 83) B.E. Mann
Adv. Organomet. Chem. 12, 170 (1974) und dort zit. Lit.
- 84) J.C. Smart u. C.J. Curtis
Inorg. Chem. 17, 3290 (1978)
- 85) N.J. Cooper, M.L.H. Green, C. Couldwell u. K. Prout
J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 145
- 86) P.S. Skell, E.M. Van Dam u. M.P. Silvon
J. Am. Chem. Soc. 96, 626 (1974)
- 87) P.S. Skell u. M.J. McGlinchey
Angew. Chem. 87, 215 (1975)
- 88) H.W. Anker, J. Chatt, G.J. Leigh u. A.G. Wedd
J. Chem. Soc. Dalton 1975, 2639
- 89) J. Chatt u. A.G. Wedd
J. Organomet. Chem. 27, C15 (1971)
- 90) W. Grahlert u. K.H. Thiele
Z. anorg. allg. Chem. 383, 144 (1971)
- 91) a. J.E. Lyndon, J.K. Nicholson, B.L. Shaw u. M.R. Truter
Proc. Chem. Soc. 1964, 421
b. J.K. Nicholson u. B.L. Shaw
J. Chem. Soc. (A) 1966, 807
- 92) P.W. Jolly u. G. Wilke
The Organic Chemistry of Nickel, Vol. II, S. 113 ff,
Academic Press, New York 1975
- 93) R. Salz
Dissertation, Bochum 1976
- 94) a. K. Jonas
Angew. Chem. 87, 809 (1975)
b. K.R. Pörschke
Dissertation, Bochum 1975
c. K. Blum
Dissertation, Bochum 1978
- 95) R.G. Salomon
J. Org. Chem. 39, 3602 (1974)
- 96) G.K. Barker, M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer u.
F.G.A. Stone
J. Chem. Soc. Dalton 1978, 1639
- 97) L. Schieferstein
Dissertation, Bochum 1978

- 98) a. E.G. Hoffmann, R. Kallweit, G. Schroth, K. Seevogel,
W. Stempfle u. G. Wilke
J. Organomet. Chem. 97, 183 (1975)
b. R. Kallweit
Dissertation, Bochum 1974
- 99) L. Stehling und G. Wilke
unveröffentlicht
- 100) W.O. Jones
J. Chem. Soc. 1954, 1808
- 101) G. Wilkinson
Org. Synth. Coll. Vol. IV, 473 (1963)
- 102) H.L. Otto u. B. Van Zanten
Rec. Trav. chim. 81, 380 (1962)
- 103) A.J. Chalk u. T.J. Hoogeboom
J. Organomet. Chem. 11, 615 (1968)
- 104) M. Schlosser u. V. Ladenberger
J. Organomet. Chem. 8, 193 (1967)
- 105) G. Thirase u. E. Weiss
J. Organomet. Chem. 81, C1 (1974)
- 106) K.H. Claus u. C. Krüger
Z. Anal. Chem. 262, 257 (1972)
- 107) W.N. Smith
Adv. Chem. Ser. 130, 23 (1974)

Lebenslauf

27.5.1950 geboren als Sohn des kaufmännischen Angestellten
Anton Gausing und seiner Ehefrau Maria, geb.
Issel, in Duisburg

1956 - 1960 Besuch der Volksschule in Duisburg

1960 - 1968 Besuch des städtisch-naturwissenschaftlichen
Mercator-Gymnasiums in Duisburg

SS 1969 - SS 1971 Chemiestudium an der Universität Münster

Oktober 1971 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

WS 1971/72 bis Fortsetzung des Chemiestudiums an der
WS 1974/75 Universität Freiburg/Brsq.

WS 1974/75 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Juli 1975 bis Anfertigung einer Diplomarbeit am Max-Planck-
April 1976 Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr
unter der Leitung von Prof. Dr. G. Wilke über
"Reaktionen von cis-Trioxa-tris- σ -homobenzol
und all-cis-1,4,7-Trioxacyclononatrien mit
Übergangsmetallkomplexen und Alkalimetallen"

September 1976 Beginn der vorliegenden Arbeit

